X

SOCIETÀ NAZIONALE DI SCIENZE LETTERE ED ARTI
IN NAPOLI

Q
54
N23
ser.4
v.27
1960

RENDICONTO

DELL'ACCADEMIA

DELLE

SCIENZE FISICHE E MATEMATICHE

SERIE IV — VOL. XXVII. — (Anno XCIX)

gennaio - dicembre 1960

NAPOLI
STABILIMENTO TIPOGRAFICO GUGLIELMO GENOVESE
Pallonetto S. Chiara, 22 - Telef. 322-568
1960

SOCIETÀ NAZIONALE DI SCIENZE LETTERE ED ARTI
IN NAPOLI

RENDICONTO

DELL'ACCADEMIA

DELLE

SCIENZE FISICHE E MATEMATICHE

SERIE IV — VOL. XXVII. — (Anno XCIX)

gennaio - dicembre 1960

NAPOLI
STABILIMENTO TIPOGRAFICO GUGLIELMO GENOVESE
Pallonetto S. Chiara, 22 - Telef. 322-568
1960

RELAZIONE

SUI LAVORI COMPIUTI

DALL'ACCADEMIA DELLE SCIENZE FISICHE E MATEMATICHE

DURANTE L'ANNO 1959

letta nell'adunanza plenaria del dì 31 gennaio 1960

dal socio segretario GEREMIA D'ERASMO

Riferendo, com'è dovere dell'ufficio che ricopro ormai da un trentennio, sull'attività dell'Accademia delle Scienze fisiche e matematiche nel decorso anno 1959, seguirò — nella mia succinta rassegna delle pubblicazioni scientifiche — l'ordine consueto degli anni precedenti, segnalando innanzi tutto i contributi riguardanti le matematiche pure ed applicate.

Su un problema di calcolo che concerne le vibrazioni molecolari ha riferito il consocio MAURO PICONE, che, risolvendo un difficile problema, proposto da Francesco GIORDANI, concernente le vibrazioni molecolari della formamide e della deuteroformamide, ha considerato un metodo assolutamente generale, del quale propone l'impiego, per il calcolo automatico degli estremi di una funzione reale o della soluzione di un'equazione vettoriale.

Una nota sopra *Un criterio di compattezza per insiemi di applicazioni non continue*, dovuta al prof. Giovanni AQUARO, fornisce un criterio generale di compattezza, rispetto alla convergenza uniforme, per classi di funzioni non necessariamente continue, il quale contiene come caso particolare quello classico di ASCOLI-ARZELÀ, nonchè un criterio più recente di R. C. BARTLE.

Quattro note, riguardanti ricerche di geometria, sono dovute alla continuata attività del consocio Nicolò SPAMPINATO. Nella prima di esse, *Sulla rappresentazione finita di elementi differenziali dell' S_r complesso*, che rappresenta la continuazione di ricerche sullo stesso argomento pubblicate nel Rendiconto dell' anno precedente, si introduce nell'$S_{3\,r+2}$ una rappresentazione finita delle calotte piane dell'S_r complesso, con gli S_6 di una congruenza composta con gli S_3 della congruenza rispondente ai pennelli di E_2 dell'S_r, considerata nel lavoro precedente. — In una seconda nota, *Sui due ordini completi di una superficie dell' S_3 come ente bidimensionale di calotte piane e tridimensionale di E_1*, si determinano le formule per il calcolo della classe della generica sezione piana, e la classe di una data superficie algebrica

dell'S_3 di ordine n, in funzione dei due ordini completi della superficie, come ente bidimensionale di ∞^2 calotte piane e tridimensionale di ∞^2 E_1. — Altre due note, che vertono *Sul genere aritmetico di una superficie algebrica*, sono destinate a determinare una prima ed una seconda coppia di caratteri proiettivi di una data superficie algebrica dell' S_3 complesso, la cui differenza risulta divisibile per 24 ed il quoto dà l'invariante birazionale $p_a + 1$, con p_a genere aritmetico della superficie.

Nel campo della Scienza delle Costruzioni sono stati pubblicati sei distinti lavori. Nel primo di essi, che è dovuto al prof. Tullio Renzulli e che ha per titolo *Sulla determinazione dei carichi critici*, si conduce uno studio inteso a dimostrare che, operando con il criterio energetico per la determinazione dei carichi critici ed assegnando arbitrariamente le componenti dello spostamento derivanti dalla deformata secondaria, si ottiene un valore del moltiplicatore critico superiore a quello reale. Si riportano due applicazioni relative all'asta di Eulero ed alla piastra caricata assialmente. — Nel secondo, dell'ing. Cesare Foti, che riguarda *L'instabilità flesso-torsionale al di là dei limiti elastici di una trave appoggiata agli estremi con un carico concentrato in un punto generico*, viene messa in rilievo l'importanza dell'instabilità nella odierna tecnica costruttiva e vengono ricercati i moltiplicatori critici al di là dei limiti elastici per una trave appoggiata agli estremi con un carico concentrato in un punto generico. Si mette inoltre in evidenza, accanto ai grandi vantaggi di carattere analitico, la notevole approssimazione che si ottiene ammettendo una legge di variazione lineare dell'altezza elastica η. — La terza nota, del dott. Giovanni Menditto, rappresenta un *Contributo alla determinazione dei coefficienti elastici per archi ad asse ellittico*. Riferendosi ai metodi di rilassamento — il cui impiego consente di affrontare con rapidità e semplicità lo studio dei sistemi elastici spingenti — l'autore ha eseguito, in modo rigoroso e completo, uno sviluppo generale per la ricerca analitica dei coefficienti elastici per archi con sagoma ellittica. Le formule da lui ottenute sono valide per ogni rapporto fra i parametri fondamentali e, al limite, coincidono con quelle già note, dell'arco circolare. — Un successivo lavoro, del signor Mario Como, riguarda *La sezione a doppio T nella fase di completa plasticizzazione in presenza di sforzo normale, taglio e momento flettente*. In tale lavoro si estendono alla sezione a doppio T alcuni recenti studi riguardanti l'introduzione della caratteristica tagliante nel calcolo a rottura di una sezione rettangolare soggetta a sforzo normale e momento flettente, esaminando le differenti eventualità di crisi della sezione a seconda dei diversi possibili diagrammi delle tensioni normali. Per ciascuno di tali casi sono stati determinati i diagrammi delle tensioni tangenziali e stabilite le leggi di dipendenza tra le caratteristiche della sollecitazione, fornendone anche le corrispondenti rappresentazioni geometriche. — In una quinta nota, sopra *Le linee di influenza per distorsioni viaggianti nel calcolo in fase elasto-plastica di strutture monodimensionali inflesse*, il dott. Giuliano

Augusti discute anzitutto del calcolo a rottura ed espone le critiche fatte all'usuale procedimento delle cerniere plastiche, critiche che hanno condotto al procedimento della rottura localizzata, ma che perdono gran parte del loro valore quando si tiene presente che in fase elasto-plastica il principio di conservazione delle sezioni piane non è più valido. Il calcolo in fase elasto-plastica è stato quindi sviluppato, considerando le deformazioni plastiche come distorsioni distribuite, il cui effetto si porta in conto attraverso le linee d'influenza per distorsioni viaggianti. Si ottiene così un procedimento di successive approssimazioni, che fornisce sia il diagramma delle sollecitazioni sotto un carico dato, sia il moltiplicatore di rottura dei carichi, siano essi forze o distorsioni impresse. — De *La trave continua a vincoli elastici* si è infine occupato il prof. Aldo Raithel, conducendo la soluzione mediante un procedimento di iterazione di elevata convergenza. Assunto come sistema principale quello corrispondente alla introduzione di cerniere in corrispondenza degli appoggi intermedi e degli eventuali incastri di estremità, si determinano, in funzione dei carichi, le incongruenze angolari che vengono a crearsi per la presenza di dette cerniere e le si annullano successivamente introducendo incongruenze di segno opposto fino al completo ripristino della continuità, dalla entità delle incongruenze imposte si risale quindi immediatamente ai valori dei momenti assunti quali incognite iperstatiche del sistema.

Passando ora al settore delle scienze chimiche, tanto pure quanto applicate, che è quello meglio rappresentato nel Rendiconto accademico dello scorso anno, comincerò col ricordare undici note di Chimica organica, che si riferiscono a lavori del consocio Rodolfo Alessandro Nicolaus e della sua scuola. — Due di esse (Piattelli e Nicolaus) vertono *Sulla struttura della porfirina a* e portano alla identificazione — nella miscela dei prodotti di degradazione ossidativa di questa sostanza naturale, che è stata estratta, per la sperimentazione in laboratorio, dal tessuto muscolare cardiaco del bue — di tre composti pirrolici, che sono rispettivamente l'acido 3-metil-2,4,5-pirroltricarbonico, l'acido 3-metil-4-propionico-2,5-pirroldicarbonico e l'acido 3-propionico-2,4,5-pirroltricarbonico. — Un'altra nota (R. A. Nicolaus, M. Dubini e R. Nicoletti, *L'acido 3-(α-ossietil)-4-metil-2,5-pirroldicarbonico nell'ossidazione dell'ematoporfirina IX*) completa le ricerche condotte in questo campo, studiando una porfirina contenente un gruppo —CHOH—CH_3 (porfirina IX) e sottoponendola all'ossidazione permanganica in ambiente alcalino e in condizioni controllate. Viene così riconosciuto, per la prima volta, l'acido 3-(α-ossietil)-metil-2,5-pirroldicarbonico, e se ne descrive il metodo di preparazione. — Altre tre note si riferiscono ad una serie di ricerche sistematiche condotte per identificare alcuni acidi pirrolici, variamente sostituiti, nella demolizione ossidativa, di porfirine di origine naturale, di melanine e di pigmenti biliari. Di queste tre note una studia il comportamento degli acidi metilpirrolici quando vengano sottoposti a blanda ossidazione con $KMnO_4$ o con H_2O_2 (R. A. Nicolaus, R. Scarpati e C. Forino, *Sugli acidi pirrol-*

carbonici. Nota X. *Ossidabilità degli acidi metilpirrolici*); l'altra esamina i prodotti derivanti dalla ossidazione permanganica della violaceina e della sepiomelanina, investigando sulla struttura di questi pigmenti (R. Scarpati e R. A. Nicolaus, Nota XI. *Ossidabilità dell'acido 2,3,4-pirroltricarbonico in relazione a sistemi naturali a scheletro pirrolico*); e la terza riporta le indagini compiute per la *Sintesi di acidi alchilpirrolici in relazione alla struttura di un pigmento prodigiosino-simile* (R. A. Nicolaus, G. Narni, M. Piattelli, A. Vitale. Nota XII), concludendo che possibili prodotti della demolizione ossidativa di tale pigmento sono gli acidi 2-metil-3-ottil-5-pirrolcarbonico, 2-metil-3-nonil-5-pirrolcarbonico, 2-metil-3-decil-5-pirrolcarbonico, i quali però non si ritrovano come tali nella miscela proveniente dall'ossidazione permanganica della sostanza prodigiosino-simile, essendo degradati ad altre sostanze ancora non identificate. — Allo stesso campo di indagini spetta una XIII nota *Sugli acidi pirrolcarbonici,* dei dottori A. Vitale, M. Piattelli e del consocio R. A. Nicolaus, la quale verte *Sulla preparazione dell'acido 2,3,4,5-pirroltetracarbonico,* descrivendo due nuovi metodi di ottenimento di tale acido, a partire dal diossalilsuccinato di etile o dall'ossalacetato di etile.

Una nuova sintesi della metossimaleinimmide (prodotto di demolizione di un pigmento prodigiosino-simile) è stata descritta in altro lavoro da R. A. Nicolaus e R. Nicoletti; ed analogamente è stata studiata da M. Piattelli, in una particolare nota, la *Sintesi dell'acido citopirrolico,* cioè dell'acido 3-propionico-2,4,5-pirroltricarbonico, ritrovato in precedenza fra i prodotti di degradazione della porfirina *a.* — Sottoponendo ad ossidazione permanganica la sostanza colorante rossa nota col nome di prodigiosina — che si ottiene dal batterio *Serratia marcescens* mediante appropriati processi estrattivi — il socio Nicolaus e il dott. Narni hanno ottenuto una serie di prodotti di degradazione, sui quali riferiscono in altro lavoro (*Sulla struttura della prodigiosina e di un pigmento prodigiosino-simile*). Fra tali prodotti sono stati identificati per cromatografia su carta gli acidi 2-pirrolcarbonico, 2,5-pirroldicarbonico, 4-amil-5-metil-2-pirrolcarbonico, ed un altro acido cui compete probabilmente la struttura di acido 3-metossi-2-pirrolcarbonico. Alla luce di questi risultati e considerando le strette analogie esistenti fra la prodigiosina $C_{20}H_{25}ON_3$ e un pigmento prodigiosino-simile, $C_{25}H_{35}ON_3$, dagli stessi autori isolato in precedenza, si propongono due possibili formole di struttura.

Proseguendo nelle sue ricerche sopra le *Reazioni dei cheteni,* la prof. Rachele Scarpati, insieme con i dott. Giuseppe Del Re e Teresa Maone, ha indagato, infine, in una IV nota, *Sul meccanismo della reazione tra alcuni derivati chetenacetalici e il fenilisocianato,* studiando due problemi: l'esistenza, nei prodotti ottenuti dalla reazione di cheteni acetali sostituiti con fenilisocianato, di un legame fra l'atomo di azoto e l'atomo di carbonio acetalico; il meccanismo secondo il quale l'eccezionale comportamento del chetenacetale non sostituito può essere chiarito. Questi problemi sono stati risolti effettuando una serie di nuove reazioni che ha permesso di stabilire che i

chetenacetali monosostituiti reagiscono con fenilisocianato portando ad una struttura aperta anilidica, mentre i chetenacetali bisostituiti portano ad una struttura azetinedionica. Inoltre la formazione del derivato pirimidinico dalla reazione fra il chetenacetale ed il fenilisocianato è stata interpretata con la trasposizione di un composto intermedio del tipo dianilide.

Un altro gruppo di quattro lavori si riferisce a ricerche di chimica fisica, condotte dalla prof. Liliana Jannelli e da altri suoi collaboratori. Una prima nota (Jannelli) sopra la *Cinetica delle reazioni lente* riguarda l'*Influenza dei sostituenti sulla velocità di reazione* e tratta specificamente della *Acetilazione dell'alcool metilico*. Vengono in essa esposti i risultati di misure di cinetica relative alla reazione tra alcool metilico ed anidride acetica, condotte alle temperature di 50°, 60° e 70° C, solvente il tetracloruro, e con concentrazioni iniziali delle sostanze reagenti varianti entro limiti abbastanza ampi. Si vede come la costante di velocità sia influenzata sensibilmente dalla variazione di concentrazione di entrambi i reagenti, in maniera analoga a quanto si era precedentemente riscontrato per la reazione di acetilazione dell'alcool etilico. — Una seconda nota (Jannelli L. e Giordano Orsini P.) si riferisce allo *Studio del sistema pirrolo-benzene*, di cui viene esaminato il comportamento crioscopico. Per potere effettuare il delicato calcolo dei coefficienti di attività del soluto, sono stati misurati con grande precisione gli abbassamenti crioscopici di numerose soluzioni, opportunamente tarando in laboratorio con la massima cura i termometri occorrenti e adoperando una tecnica di misura appositamente elaborata. Discussi i risultati ottenuti, è stato per la prima volta tracciato il diagramma di stato del sistema in esame. — Una terza nota, dovuta agli stessi autori, è dedicata allo *Studio dell'associazione piridina-pirrolo*. Misurando le costanti dielettriche di un gran numero di soluzioni di pirrolo e piridina in benzene, in cui veniva fatta variare sistematicamente la concentrazione di ciascun componente entro limiti abbastanza estesi, si sono ottenuti risultati, i quali confermano l'esistenza di un composto che si forma per addizione di una molecola di pirrolo ad una molecola di piridina, e si sono calcolate cinquantadue costanti di equilibrio relative al citato sistema, tutte in buon accordo tra loro e con i valori ricavati da altri autori attraverso misure completamente diverse. — In un altro lavoro, infine, della stessa prof. Jannelli e del dott. Vincenzo Vitagliano, riguardante il *Sistema fenilacetilene-benzene*, viene esplorato, mediante un metodo crioscopico di recente messo a punto, l'intero campo di composizioni compreso tra il fenilacetilene puro ed il benzene puro. I risultati delle misure dimostrano che le due sostanze, nell'intervallo di composizione compreso tra 0 e 0,52 della frazione molare del fenilacetilene, costituiscono una soluzione a comportamento regolare, e che a partire da questa composizione e dalla corrispondente temperatura di gelo diventa stabile un composto di addizione tra le due sostanze nel rapporto 1:1, formato per addizione di una molecola di benzene e di una molecola di fenilacetilene.

Riferendomi ora ai contributi di chimica farmaceutica, ricorderò anzitutto tre lavori del consocio Mario Covello e dei suoi allievi. — In una nota sopra *La Withania somnifera,* il nostro collega, proseguendo le ricerche da vari anni iniziate sulle piante medicinali coltivate a Napoli presso la Stazione Sperimentale per le Piante Officinali, ha preso in esame — insieme con i dott. Giuseppe Romano ed Eugenio Piscopo — i costituenti basici azotati presenti in questa solanacea, precisando che le radici rappresentano la parte della pianta più ricca in sostanze alcaloidee e descrivendo un nuovo metodo di frazionamento degli estratti, recentemente messo a punto e fondato sull'adsorbimento cromatografico in colonna di cellulosa. — In un altro lavoro sopra la *Variazione del potere amilolitico dell'orzo nel corso della germogliazione in rapporto alla presenza di biocatalizzatori nell'acqua di macerazione,* lo stesso prof. Covello e la dott. M. L. Boisio hanno riferito sui risultati ottenuti sperimentando con aminoacidi diversi, fra i quali la cisteina è quello che ha determinato il più sensibile aumento della velocità di reazione. I risultati ottenuti hanno consentito utili conclusioni sulla biosintesi delle amilasi nel corso della germogliazione e sulla particolare funzione del gruppo —SH. — In una terza nota riguardante la *Composizione dell'olio essenziale ricavato da Lavandula vera D.C. coltivata presso la Stazione Sperimentale per le Piante Officinali annessa all'Orto Botanico dell'Università di Napoli,* il prof. Mario Covello e il dott. Giuseppe Ciampa hanno determinato le caratteristiche fisiche ed i componenti chimici principali dell'essenza di *Lavandula vera* ottenuta da piante in coltura direttamente controllata, e discusso i caratteri analitici da essa presentati con quelli di essenze di provenienza diversa, sia italiana che straniera. — È da segnalare inoltre un lavoro del dott. Giuseppe Ciampa e di Renato Paolillo, che rappresenta un contributo alla conoscenza più dettagliata della natura delle materie plastiche, trattando della *Distribuzione molecolare di alcuni campioni di polietilentereftalato.* Gli autori hanno eseguito la precipitazione frazionata su di una serie di campioni di polietilentereftalato, impiegando m-cresolo e n-eptano come sistema solvente-precipitante. Sono stati esaminati prodotti non filati con diverso peso molecolare e prodotti sottoposti al processo di filatura. Le curve di distribuzione dei pesi molecolari presentano un massimo che si sposta col peso molecolare medio del campione. Per i polimeri filati si osserva una distribuzione più ampia dei pesi molecolari, attribuibile ad una parziale degradazione e ad un riequilibramento del sistema polimerico ad alta temperatura.

Anche nel settore della chimica applicata ed industriale sono da ricordare numerosi contributi. Ben dodici lavori del prof. Riccardo Sersale sono stati accolti per la stampa nel Rendiconto accademico. Sei di essi riguardano particolari *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale* ed illustrano i risultati ottenuti sottoponendo a pressioni e temperature moderate, e in ambiente debolmente alcalino per NaOH o KOH, dei vetri ricavati per fusione e successiva tempra. Le rocce finora sottoposte in

laboratorio a tale sperimentazione furono: il « cinerazzo », roccia eminentemente sanidinica, incoerente o poco coerente, della pianura campana; le lave leucotefritiche vesuviane e la ganga che accompagna la leucite delle lave di Civitacastellana; le lave basaltiche dell'Etna; la pozzolana alcalitrachitica dei Campi Flegrei ed il lapillo pomiceo del secondo periodo eruttivo di quella zona; la lava del monte Vulture (haüynofiro di Melfi) e la pozzolana del Vesuvio. È stato possibile zeolitizzare detti vetri e si è constatato — mediante indagine roentgenografica — che la zeolite che in tal modo si origina può essere l'herschelite o l'analcime, a seconda della roccia di cui trattasi e dell'ambiente alcalino in cui si lavora, e che variando la temperatura e la pressione si può alcune volte ottenere ortoclasio, altre volte leucite.

Gli altri sei lavori presentati dal prof. Sersale descrivono le caratteristiche costituzionali di particolari tufi vulcanici, che vennero sottoposti ad una serie di indagini, quali le analisi chimica, ottica, termica differenziale, termo-ponderale, roentgenografica. Così nelle due note *Sulla natura zeolitica del tufo cosiddetto « lionato » della regione vulcanica dei Colli Albani* si dimostra che il costituente zeolitico di detto tufo è la cabasite, che non mancano modeste quantità di sostanza argillosa e di carbonato di calcio e che la roccia si originò per autometamorfismo dal materiale piroclastico originario sottoposto ad azione idrotermale o pneumatolitica; nell'altra dal titolo *Analogie costituzionali fra il « trass » renano ed il tufo giallo napoletano* si rilevano le strette affinità tra queste due rocce piroclastiche non solo per la composizione, i caratteri ottici e roentgenografici, ma anche per il comportamento chimico e l'attività pozzolanica, notando che la zeolite costituente della massa è l'herschelite; in quella *Sulla natura zeolitica del « peperino » romano* si studiano i tufi vulcanici dei Colli Albani e della campagna romana noti col nome di « peperino » e di « lapis gabinus » e si pone in evidenza, nella massa cementante, la presenza dell'herschelite, concludendo che la roccia può aver preso origine per autometamorfismo, analogamente al tufo lionato romano e al tufo giallo napoletano; nella nota *Sulla natura zeolitica dei tufi verdi della regione flegrea* si constata come la zeolite presente nella massa di fondo di questi tufi sia l'analcime e come la caratteristica colorazione verde debba attribuirsi alla presenza di celadonite; ed infine nella nota *Sulla natura zeolitica del tufo giallo della Gran Canaria* si dimostra che il termine zeolitico predominante nella massa cementante di questo tufo (analogo a quello giallo napoletano e a quello lionato dei Colli Albani) è la phillipsite.

I dottori Leopoldo Massimilla, Vittorio Betta e Carlo Della Rocca in un lavoro *Sull'efflusso di sistemi fluidizzati: solido-gas, attraverso fori di piccolo diametro* hanno realizzato getti di aria e di solidi diversi, polverizzati o granulati, praticando fori di diametro variabile fra 3 e 7 mm di diametro interno. Nelle loro esperienze gli autori hanno determinato le portate di solido e di aria effluite al variare della pressione di efflusso e del diametro dei fori. I risultati sono stati interpretati sulla base di un modello di efflusso che

tien conto di entrambi i fenomeni che concorrono nel determinare le condizioni dell'efflusso stesso, e cioè la filtrazione dell'aria ed il trascinamento delle particelle solide.

Allo studio, di grande attualità, dei problemi connessi con la produzione e la dispersione di getti di liquido in altro liquido è dedicato un altro lavoro dello stesso dott. Massimilla e del dott. Gennaro Volpicelli dal titolo *Trasferimento di materia nella dispersione di getti di liquido in altro liquido più denso.* I due autori si sono serviti di getti continui ed intermittenti di una soluzione di acido acetico in benzolo e in acqua, opportunamente ottenuti, allo scopo di esaminare l'effetto dell'alimentazione pulsante nelle operazioni di estrazione in sistema liquido-liquido; hanno determinato le curve al variare dei caratteri della pulsazione, e le hanno confrontate con quella ottenuta mediante getti continui.

Un argomento di geologia applicata, che presenta una fenomenologia estremamente complessa ed ha un'importanza scientifico-tecnica di prim'ordine, è stato trattato dal consocio Francesco Penta, il quale in una nota dal titolo *Contributo alla sistematica delle frane* presenta uno schema di classificazione dei movimenti e spostamenti franosi che, tenendo conto di precedenti studi suoi ed altrui, e di recenti messe a punto sull'argomento, rappresenta un ampliamento ed un perfezionamento delle precedenti classifiche, in quanto, considerando altri casi diffusi ed importanti, presenta una tabella più generale, ordinata su basi morfologico-strutturali e meccaniche, e schematizza graficamente la maggior parte dei tipi di frane, allo scopo di evitare l'ambiguità della terminologia esistente, ambiguità che su questo argomento è particolarmente frequente e dannosa.

Chiuderò la schematica rassegna dei lavori scientifici inseriti nel nostro Rendiconto dell'anno 1959 ricordando il *Contributo ad una sintesi della storia universale della Botanica* offertoci dal socio Giuseppe Catalano, il quale in una nota dal titolo *Storia dell'Orto Botanico di Napoli* ha sintetizzato il secolo e mezzo di vita di quell'Istituto, tratteggiando l'origine degli « Orti Botanici » per evoluzione dei « Giardini dei Semplici » che presso gli antichi avevano per iscopo la conoscenza e l'uso delle piante medicinali.

Se a tutti questi contributi scientifici — negli svariati campi delle discipline matematiche, fisico-chimiche, geomineralogiche e biologiche — si aggiunge la solita *Relazione annuale* del Segretario sulla vita accademica dell'anno precedente, si ha un totale di 48 lavori, che hanno trovato ospitalità, insieme con i processi verbali delle adunanze, nel volume XXVI della 4ª serie del Rendiconto: volume più ponderoso di quelli precedenti, perchè ricco di circa 500 pagine di stampa, con numerose figure intercalate e 30 tavole fuori testo.

Come negli anni precedenti, la pubblicazione di esso è stata facilitata dall'assegno straordinario offerto dal Ministero della Pubblica Istruzione alla Società Nazionale di Scienze, Lettere ed Arti in Napoli, e da un particolare

contributo, che al nostro periodico è stato concesso dalla Presidenza del Consiglio dei Ministri sui fondi che l'Ente per la Cellulosa e la Carta riserva alle riviste di elevato valore culturale.

È stato provveduto alle nomine prescritte dallo Statuto, chiamando all'ufficio di vice-presidente per il 1960 il consocio Giovanni Malquori, mentre ha assunto di diritto la presidenza della Classe il collega Mario Salfi. Non è scaduto alcun concorso a premio, restando tuttora aperto, fino al 31 ottobre venturo, quello biennale bandito nel gennaio 1959 sul tema: « *Ricerche sulle anomalie della struttura cristallina mediante i raggi X* ».

Fra le manifestazioni accessorie della nostra attività accademica, ricorderò che abbiamo continuato ad accrescere i rapporti con associazioni ed istituti culturali, stabilendo nuovi scambi di pubblicazioni con l'Università Rolando Eötvös di Budapest, con la Polish Academy of Sciences di Varsavia, con la Beaudette Foundation for Biological Research di Solvang in California ecc., e che abbiamo partecipato, direttamente con nostri delegati o indirettamente mediante messaggi di adesione, a numerose celebrazioni, riunioni e congressi (Celebrazioni Spallanzaniane a Reggio Emilia e Pavia, riunione della Soc. It. Progresso Scienze a Trieste, Convegno di Storia delle matematiche promosso dall'Ateneo di Brescia, Congresso della Société française des électriciens di Aix-les-Bains, ecc.).

Se tutto ciò può ancora riempirci l'animo di legittima soddisfazione, facendoci considerare che non è ancor morto l'antico valore delle Accademie, che molti considerano in fatale declino di fronte al moltiplicarsi dei giornali scientifici specifici (conseguenza del crescere delle relative discipline, sempre più distaccate l'una dall'altra nel mondo della moderna cultura), ci sentiamo stretti da profonda angoscia allorchè rivolgiamo il nostro pensiero alle care figure di colleghi che non sono più tra noi.

Particolarmente doloroso fu per l'Accademia di Scienze fisiche e matematiche l'anno 1959, nel corso del quale avemmo a lamentare tre gravissimi lutti.

Il giorno 8 maggio troncava tragicamente la sua esistenza, in età di 55 anni, Renato Caccioppoli, ordinario di Analisi matematica (algebrica ed infinitesimale) nella nostra Università e socio della Sezione di Scienze Matematiche dal 1931 al 1938 come corrispondente, e dal 1938 come ordinario residente. Non si contravviene al desiderio di Lui — che per insuperato sentimento di modestia aveva replicatamente manifestata la volontà di non avere commemorazioni — rilevando in questa sede, con un breve e disadorno cenno, la posizione internazionale di primo piano raggiunta dal nostro defunto collega, a buon diritto considerato come uno dei più geniali cultori della Matematica, precursore di molte moderne teorie, che abbracciano non solo i tre campi dell'analisi — topologico, reale e complesso — ma anche il campo non analitico. Le sue pubblicazioni, disdegnando la facile ricerca, rappresentano, secondo l'unanime giudizio dei matematici d'ogni paese, scoperte che aprono

nuovi orizzonti e nuove possibilità o creazione di fecondi metodi d'indagine, e dominano pertanto, con le loro vedute sostanzialmente nuove, non pochi capitoli fra i più elevati e vitali dell'analisi. Parecchi di tali contributi — specialmente nei primi anni della rapida, brillantissima carriera del Caccioppoli — furono accolti nel Rendiconto della nostra Accademia; molti altri, più recenti, che pur rappresentano apporti di gran pregio, sono stati assicurati alla scienza solo per le affettuose pressioni di colleghi ed amici, che indussero l'autore a decidersi a pubblicare taluni risultati, a cui egli era da tempo pervenuto. Tali meriti ebbero nel 1953 un riconoscimento ufficiale con il conferimento a Renato Caccioppoli del Premio Nazionale della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali dell'Accademia dei Lincei.

Il dì 8 settembre si spegneva immaturamnte in Pontremoli, in età di 56 anni, il collega Ugo Beretta, nostro socio corrispondente, nella Sezione delle Scienze Naturali, dal 3 giugno 1950. Nato ad Arcola (La Spezia) nel 1902 e laureato a Napoli nel 1928, aveva svolto qui tutta la sua carriera universitaria, prima come assistente ed aiuto dell'Istituto Chimico, indi come libero docente ed incaricato, ed infine quale titolare, per concorso, della cattedra di Chimica fisica. Prodigo di aiuti e di consigli verso gli allievi, obiettivo nei giudizi, scrupolosamente rigido nell'adempimento di ogni dovere, di non comuni capacità organizzative, dedicò ai giovani una inesauribile attività didattica, comprovata dai vari insegnamenti di Chimica fisica e di Chimica inorganica (II corso) presso la Facoltà di Scienze, e di Chimica generale ed inorganica presso la Facoltà di Architettura e presso l'Accademia Aeronautica di Nisida; ed offrì la sua efficace e valida collaborazione al funzionamento dell'Università, in qualità di componente del Consiglio di Amministrazione e di Preside della Facoltà di Farmacia per parecchi anni. Notevole è ritenuto l'interesse delle sue ricerche scientifiche, svolte secondo due linee direttrici fondamentali: studi di elettrochimica teorica e di cinetica chimica. Come nel primo di questi campi hanno particolare importanza gli studi sui fenomeni di polarizzazione, condotti con metodi nuovi, che hanno rappresentato il punto di partenza per una serie di ricerche, sue e dei suoi allievi, sul rendimento di energia nell'elettrolisi, nel secondo di essi si distinguono soprattutto quelli riguardanti la cinetica delle reazioni, tanto in fase gassosa, quanto in fase liquida (misure fotocinetiche sull'ozono in luce ultravioletta; studi sulla decomposizione della nitrammide in soluzione, che gli valsero il premio accademico del biennio 1933-34; andamento della costante di velocità in alcune reazioni bimolecolari a decorso lento ecc.). E tutta la produzione scientifica di Lui si caratterizza e distingue per la precisione del metodo d'indagine, per la scrupolosità nella raccolta e nel vaglio dei dati sperimentali, per la costante preoccupazione di nulla sacrificare alla ricerca della verità.

Una terza e gravissima perdita subiva il nostro Sodalizio il 16 novembre scorso, con la scomparsa, a 83 anni, di Umberto Pierantoni, uno dei più an-

ziani fra i nostri soci della Sezione di Scienze Naturali, nella quale era stato ammesso come corrispondente nel novembre 1912 e come ordinario residente nel marzo 1928. Attaccatissimo all'Accademia, alla quale volle riserbare fin dal 1900 la divulgazione delle sue più interessanti ricerche zoologiche e a cui diede più tardi numerose prove della sua zelante devozione, ricoprendovi per molti anni cariche molteplici (segretario generale dal 1935 al 1949, presidente di Classe nel 1953, tesoriere dal 1929 al 1935 e dal 1950 al 1951), Umberto Pierantoni è attualmente noto nel mondo scientifico internazionale per le sue numerose pubblicazioni (più di duecento), riguardanti la morfologia, la fisiologia, l'ecologia e la sistematica di numerosi tipi animali (Protozoi, Archianellidi, Oligocheti, Nematodi, Molluschi, Insetti, Tunicati ecc.), fra cui particolarmente interessanti gli studi sulla simbiosi fisiologica ereditaria, sull'azione delle luci monocromatiche sopra la vita e lo sviluppo degli animali, sulla digestione del legno e della cellulosa da parte delle termiti e di altri insetti ecc. Non solo alcune di tali ricerche, rivelatesi d'importanza capitale, hanno aperto alla scienza un nuovo campo di indagine, trovando, in Italia e all'estero, successivo ampio sviluppo, ma procurarono all'autore riconoscimenti molteplici (fra cui basterà ricordare il Premio Reale dei Lincei destinatogli nel 1923 e il Premio Napoli per la biologia conferitogli nel 1955) e l'attribuzione di ambite nomine nei più importanti Sodalizi (Accademia dei Lincei, Accademia Pontificia delle Scienze, Accademia delle Scienze di Torino, Accademia Pontaniana, Accademia Leopoldina delle Scienze di Halle, ecc.). Ancor più largamente conosciuto e stimato tra le giovani generazioni per i suoi apprezzati trattati di Zoologia e di Biologia, altrettanti modelli di chiarezza, ordine e semplicità. Egli lascia vivissimo rimpianto, anche fuori dell'ambiente della scienza e della scuola, fra quanti ebbero la ventura di conoscerlo, per le sue doti di bontà, di saggezza, di gentilezza senza pari.

Lasciando ad altri colleghi — che, più vicini, per affinità di studi, ai compianti consoci Caccioppoli, Beretta e Pierantoni, meglio potranno metterne in rilievo le precipue doti di uomini, di scienziati e di maestri — il còmpito di tratteggiarne degnamente le nobili figure, il vostro segretario si scusa per questa scialba rievocazione odierna e rivolge con animo commosso un mesto pensiero di affettuoso rimpianto alla loro venerata memoria, sicuro d'interpretare l'unanime sentimento di tutti voi, che, unendo all'amore per la scienza l'apprezzamento della virtù ed il culto dell'amicizia, ben sapete come il ricordo degli studiosi scomparsi sia affidato al vostro affetto ed ancor più durevolmente ai frutti del loro ingegno.

Riassunto. — Si dà notizia dell'attività svolta dall'Accademia di Scienze fisiche e matematiche di Napoli durante l'anno 1959, tanto con la pubblicazione di un nuovo volume del Rendiconto — che accoglie 48 lavori di svariate discipline matematiche, fisico-chimiche, geomineralogiche e biologiche — quanto con altre manifestazioni culturali, quali la partecipazione a congressi, celebrazioni ed onoranze varie e la istituzione di nuovi cambi con altre consorelle Accademie e Società scientifiche. Si riferisce infine sulle

variazioni avvenute nella compagine sociale, ricordando la scomparsa di apprezzati e benemeriti colleghi (Renato Caccioppoli, Ugo Beretta, Umberto Pierantoni).

Summary. — An outline of the activity during the year 1959 of the Academy of physical and mathematical sciences of Naples has been shortly drawn. The Academy has issued a new volume of his « Rendiconto », which contains 48 papers concerning mathematics, physical chemistry, geology, mineralogy and biology.

The activity of the Academy has been extended to other cultural manifestations, as the participation to symposia, celebrations and the establishment of new exchanges of her own publications with other scientifical Academies and societies.

An account on the changes among memberships is given and the recently disappeared well deserving colleagues Renato Caccioppoli, Ugo Beretta and Umberto Pierantoni are remembered.

CONCORSO AL PREMIO BIENNALE ACCADEMICO DELL'ACCADEMIA DI SCIENZE FISICHE E MATEMATICHE PER GLI ANNI 1959-1960

L'Accademia delle Scienze fisiche e matematiche della Società Nazionale di Scienze, Lettere ed Arti in Napoli bandisce il concorso al premio biennale accademico per gli anni 1959-1960.

Il premio, di L. 50.000, sarà assegnato all'autore della migliore memoria sul tema: « *Ricerche sulle anomalie delle strutture cristalline mediante i raggi X* ».

Al concorso possono partecipare soltanto i cittadini italiani, esclusi i soci della Società Nazionale di Scienze, Lettere ed Arti in Napoli.

Le memorie devono essere scritte in lingua italiana e pervenire alla Segreteria dell'Accademia delle Scienze fisiche e matematiche di Napoli, nella sede di questa (via Mezzocannone, 8), entro le ore 12 del dì 31 ottobre 1960.

Ciascuna memoria non porterà il nome dell'autore, ma sarà distinta con un motto, il quale dovrà essere ripetuto sopra una busta suggellata, che conterrà la scheda recante il nome dell'autore.

Le buste della memoria premiata e di quelle che avranno ottenuto l'*accessit* saranno aperte nell'adunanza plenaria del gennaio 1961 della Società Nazionale di Scienze, Lettere ed Arti in Napoli.

Tutte le memorie presentate al concorso saranno conservate nell'archivio dell'Accademia banditrice.

Napoli, 1° gennaio 1959.

Il Segretario
Geremia d'Erasmo

Il Presidente
Vittorio Nobile

Sulla struttura della sepiomelanina

Nota del socio corrispondente **Rodolfo Alessandro Nicolaus**
e dei dottori **Mario Piattelli** *e* **Giuseppe Narni**

(Adunanza del dì 2 gennaio 1960)

Il pigmento nero contenuto nella borsa di seppia (*Sepia officinalis*) è stato purificato mediante numerosi lavaggi con HCl all'1 %, estrazione a caldo con acetone e prolungata ebollizione con HCl conc.; quest'ultimo trattamento [1]) è stato eseguito allo scopo di liberare la sepiomelanina sia da sostanze proteiche, sia da materiale inorganico [2]) tenacemente legato ad essa.

Lo studio analitico del pigmento così ottenuto permette di dare una interessante conferma della teoria della melanogenesi [1].

Il processo di purificazione è stato condotto parallelamente su melanina proveniente da tre diversi esemplari di *Sepia officinalis;* due di tali campioni (I e II) sono stati essiccati prima dei vari lavaggi, l'altro campione (III) è stato purificato immediatamente dopo la raccolta dalla borsa dell'animale. I liquidi di lavaggio sono stati evaporati a secchezza sotto vuoto e i residui successivamente pesati.

I risultati ottenuti sono i seguenti (valori espressi in grammi):

	Melanina grezza	Melanina a lavata con HCl 1 %	Residuo	Melanina b dopo estrazione con acetone	Residuo	Melanina c dopo trattamento con HCl conc	Residuo
I. Melanina ottenuta per premitura a mano della borsa ed essiccata	8,74	6,87	2,40	6,48	0,31	4,60	2,06
II. Idem	9,77	7,92	3,53	7,58	0,31	6,54	1,42
III. Melanina ottenuta per premitura a mano di una borsa.	—	3,86	1,32	3,76	0,08	3,21	0,73

[1]) L'azione dell'HCl conc. non sembra alterare il pigmento; l'uso dell'acido solforico adoperato in precedenza da altri autori [2] provoca alterazioni, come si potette constatare dai valori analitici ottenuti da una sepiomelanina purificata con acido solforico concentrato.

[2]) La sepiomelanina mostra una spiccatissima tendenza a complessare ioni metallici.

I vari campioni, seccati tutti allo stesso modo, sono stati analizzati; i risultati sono raccolti nella Tavola A.

TAVOLA A

Campione	Ceneri %	C %	H %	N %	O %	S %
I a	0,42	58,64	3,26	9,27	—	0,8
I b	1,24	59,81	3,26	9,55	—	0,6
I c	0,00*	63,08	2,38	8,85	25,44**	0,25
II a	—	58,27	2,99	9,77	—	—
II b	—	58,48	3,00	9,59	—	—
II c	0,00	64,21	2,78	8,55	24,46**	tracce
III c	0,00	63,87	2,90	8,90	24,33**	tracce

* Quasi tutte le melanine naturali e sintetiche descritte in precedenza contenevano ceneri.

** Valori calcolati per differenza.

Il campione IIc, analizzato dopo tempi di essiccamento crescenti, ha fornito i seguenti risultati:

Tempi	C %	H %	N %
dopo 1 ora	59,58	3,63	—
dopo 8 ore	64,08	3,00	8,52
dopo 40 ore	64,21	2,78	8,55

Come può osservarsi già dopo 8 ore di essiccamento i risultati delle analisi non presentano variazioni significative. È da notare però che, a causa della difficile combustione della melanina, analisi successive di un medesimo campione possono presentare delle differenze superiori a quelle ammissibili nei limiti dell'errore sperimentale, sopratutto con valori bassi per il carbonio. In tali casi si è reso necessario ripetere la combustione miscelando i campioni di melanina con un eccesso di ossidante.

La sepiomelanina, sospesa in etere, è stata trattata con diazometano [3]) fino a completamento della reazione dedotto da successive determinazioni del metossile; il pigmento, dopo lavaggio con metanolo e poi con etere, è stato seccato come indicato per la sepiomelanina. I risultati analitici ottenuti sono riportati nella Tavola B.

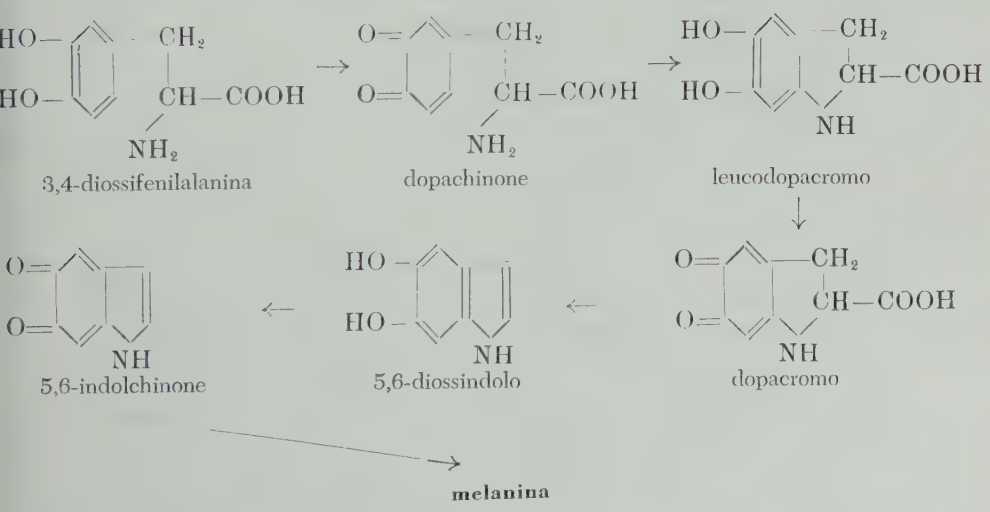
TAVOLA B

Campione	C %	H %	N %	O %	OCH_3 %
I c metilato	65,10	4,91	7,97	21,55	17,40
II c metilato	65,57	4,75	7,82	22,00	17,43
III c metilato	66,01	4,94	7,76	21,29*	18,04

* Valore calcolato per differenza.

Dai dati analitici si rileva che non si hanno differenze sostanziali fra i tre diversi campioni di sepiomelanina sottoposti alla metilazione. È stato inoltre osservato che la sepiomelanina metilata fornisce reazione positiva per il raggruppamento —O—CH_2—O— con acido gallico in H_2SO_4 conc.

La teoria della melanogenesi considera la melanina un prodotto della polimerizzazione ossidativa della 3,4-diossifenilalanina o della tirosina, che avverrebbe secondo lo schema seguente:



[3]) Anche l'Aspergillina, pigmento nero prodotto dall'*Aspergillus niger*, reagisce con diazometano (Adolfo Quilico, *I pigmenti neri animali e vegetali*. Pavia, Fusi, 1937).

Talune melanine sarebbero quindi formate, secondo questa teoria, da più unità indolchinoniche. Prescindendo dalla questione ancora aperta delle posizioni interessate alla formazione del pigmento, si può in ogni caso considerare che ad un tal polimero corrisponde una formula bruta $(C_8H_3O_2N)_x$, per la quale si calcolano i seguenti valori percentuali:

$$C = 66{,}21\,; \quad H = 2{,}09\,; \quad O = 22{,}05\,; \quad N = 9{,}65$$

Supponendo che per azione del diazometano si abbia la introduzione di un metile per ogni unità indolchinonica, la formula bruta del polimero diventa $(C_9H_5O_2N)_x$, cui corrispondono i seguenti valori percentuali:

$$C = 67{,}92\,; \quad H = 3{,}17\,; \quad O = 20{,}11; \quad N = 8{,}80\,; \quad -OCH_3 = 19{,}49$$

Dal confronto dei dati teorici con i risultati analitici della sepiomelanina e del suo metilderivato riportati nelle Tavole A e B si può facilmente vedere come tali valori non siano concordanti. Una tale differenza può essere però spiegata con un maggiore contenuto di ossigeno della sepiomelanina. Poichè è da escludere la presenza di acqua nei campioni analizzati, a causa dell'essiccamento protratto fino a costanza dei risultati analitici, si può ammettere che la sepiomelanina contenga gruppi carbossilici. Una prova della loro reale esistenza è stata ottenuta trattando la sepiomelanina a temperatura ambiente con soluzione satura di HCl in metanolo. Si ottiene così un estere che all'analisi dà i valori riportati nella Tavola C.

TAVOLA C

Campione	C %	H %	N %	O %	OCH_3 %
II c esterificato	—	—	—	—	3,96
III c esterificato	63,12	2,95	8,59	25,34*	4,10

* Valore calcolato per differenza.

Nella Tavola D sono poi riportati i valori analitici calcolati per polimeri del 5,6-indolchinone e del suo derivato di esterificazione e di metilazione, presentanti un carbossile ogni 4, 5 e 6 unità.

TAVOLA D

Formula	C %	H %	N %	O %	OCH_3 %
$[(C_8H_3O_2N)_4 . COOH]_x$	63,37	2,09	8,96	25,58	—
$[(C_8H_3O_2N)_5 . COOH]_x$	63,90	2,09	9,09	24,92	—
$[(C_8H_3O_2N)_6 . COOH]_x$	64,27	2,09	9,18	24,46	—
$[(C_8H_3O_2N)_4 . COOCH_3]_x$	63,85	2,37	8,76	25,02	4,85
$[(C_8H_3O_2N)_5 . COOCH_3]_x$	64,29	2,31	8,93	24,47	3,95
$[(C_8H_3O_2N)_6 . COOCH_3]_x$	64,59	2,28	9,04	24,09	3,33
$[(C_9H_5O_2N)_4 . COOCH_3]_x$	65,71	3,19	8,07	23,03	17,87*
$[(C_9H_5O_2N)_5 . COOCH_3]_x$	66,12	3,19	8,20	22,49	18,17*
$[(C_9H_5O_2N)_6 . COOCH_3]_x$	66,40	3,18	8,30	22,12	18,38*

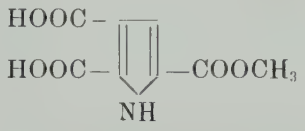
* Valori calcolati considerando la presenza di un gruppo $—O—CH_2—O—$ ogni 4, 5, 6 unità indolchinoniche.

Confrontando in particolare i valori dei polimeri $[(C_8H_3O_2N)_5 . COOH]_x$ $[(C_8H_3O_2N)_5 . COOCH_3]_x$ e $[(C_9H_5O_2N)_5 . COOCH_3]_x$ con quelli rispettivi della sepiomelanina, del suo estere e del suo etere metilico, non si può non riconoscere un certo accordo. Tale accordo risulterebbe ancora migliore qualora talune unità del polimero avessero un maggior contenuto di idrogeno. Questi dati non possono però considerarsi definitivi in quanto è necessario ancora accertare se il prolungato riscaldamento con HCl conc., al quale la melanina è stata sottoposta, provochi parziale decarbossilazione.

La sepiomelanina e il suo etere metilico sono stati ossidati in parallelo con $KMnO_4$. L'ossidazione della sepiomelanina purificata ha portato alla formazione dei già noti acidi 2,3-pirroldicarbonico, 2,4,5-pirroltricarbonico, 2,3,4,5-pirroltetracarbonico [3]; quella della sepiomelanina trattata con diazometano non ha portato ad acidi pirrolici se non in lievissime tracce.

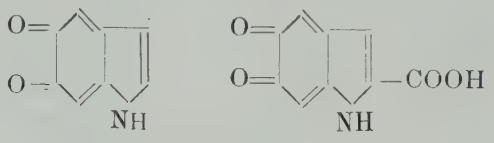
I prodotti della degradazione della melanina e della melanina metilata danno luogo, trattati con dinitrofenilidrazina, alla formazione di un precipitato rosso bruno, con contemporaneo sviluppo di gas. È da osservare che la quantità totale di prodotti di ossidazione della melanina metilata estraibili con etere o con acetato di etile è considerevolmente maggiore rispetto a quella proveniente dalla sepiomelanina non sottoposta a metilazione. Ciò può attribuirsi

ad una aumentata stabilità dell'anello benzenico a seguito della introduzione del gruppo metilico e lascia sperare [4] in un possibile futuro isolamento di nuovi composti: d'altra parte la miscela di degradazione della melanina metilata presenta un elevato valore percentuale del metossile. Tale valore può essere attribuito in parte ad esteri pirrolici (non rivelabili, dopo cromatografia, con il diazo dell'acido solfanilico in ambiente alcalino) ed in parte a composti metossilati a carattere benzenoide. Infatti per saponificazione alcalina dei prodotti di demolizione della sepiomelanina metilata, è stato possibile identificare, per via cromatografica, l'acido 2,4,5-pirroltricarbonico. Ciò indica che l'acido 2,4,5-pirroltricarbonico è presente nella miscela dei prodotti di degradazione sotto forma di un estere metilico parziale



IV

quasi certamente l'acido 2-carbometossi-4,5-pirroldicarbonico (IV) (v. parte sperimentale). Tale acido deve quindi provenire da una unità 5,6-indolchinonica portante un carbossile nella posizione 2, e la sepiomelanina può essere formulata come un copolimero o forse una miscela di polimeri di 5,6-indolchinone (V) e di 2-carbossi-5,6,indolchinone (VI).



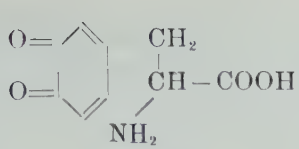
V VI

È da notare inoltre che l'acido 2,4,5-pirroltricarbonico può provenire, oltre che dalle unità indolchinoniche portanti un carbossile nella posizione 2, anche da altre unità nelle quali la detta posizione reca un sostituente diverso dal carbossile. L'acido 2,3,4,5-pirroltetracarbonico proviene probabilmente da unità portanti nelle posizioni 2 e 3 sostituenti diversi dal carbossile, dal momento che esso non è presente fra i prodotti di demolizione della melanina metilata neanche dopo la saponificazione alcalina.

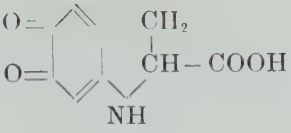
Ritornando al maggior contenuto di idrogeno che si può desumere dal confronto fra valori trovati e valori calcolati, ciò può attribuirsi alla presenza di unità ridotte

---

[4] È ben noto infatti quanto avara di risultati sia la chimica delle melanine.



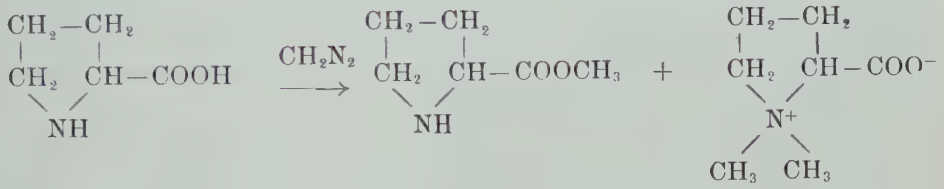
dopachinone



dopacromo

quali il dopachinone e il dopacromo (vedi schema della melanogenesi).

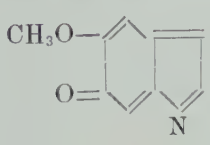
A conferma di ciò è il fatto che la sepiomelanina metilata, a differenza dalla sepiomelanina, sviluppa durante l'ossidazione basi organiche volatili attualmente in corso di identificazione. Tale comportamento trova riscontro in quello della prolina e di altri aminoacidi che, per reazione con diazometano [4], formano accanto all'estere metilico (VIII) anche la betaina (IX) (stachidrina)



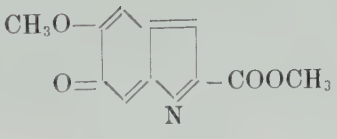
VII VIII IX

Sulla possibile presenza nella sepiomelanina metilata di unità metilate all'azoto sarà riferito in seguito.

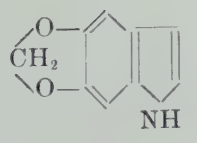
Per la sepiomelanina trattata con diazometano (tenendo anche presente che essa fornisce il saggio positivo per il raggruppamento —O—CH_2—O—) si può supporre che siano presenti unità del tipo (X), (XI), (XII), (XIII)



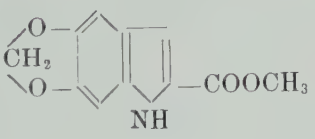
X



XI



XII



XIII

Considerando ad esempio polimeri nei quali le unità (X) e (XIII) siano presenti nel rapporto di 4:1, si possono calcolare dei valori percentuali che sono vicini a quelli riportati nella Tavola D. La presenza di altre unità come (XI) e (XII) e di unità metilate all'azoto non porterebbe a modifiche sostanziali dei valori percentuali.

I risultati finora ottenuti, pur non essendo definitivi, sembrano gettare un primo ponte fra una melanina naturale e la teoria della melanogenesi. Altre indicazioni sulla struttura della sepiomelanina speriamo possano essere desunte dallo studio dei prodotti di demolizione ossidativa del suo etere metilico.

Napoli, Istituto di Chimica organica dell'Università.

Parte sperimentale

Purificazione della sepiomelanina.

La sepiomelanina grezza, ottenuta per premitura a mano della borsa, viene sospesa in HCl all'1% (circa 5 cc per ogni grammo di melanina) e centrifugata. L'operazione viene ripetuta 10 volte e la sepiomelanina, lavata ancora una volta con acetone, è infine essiccata sotto vuoto (6 ore a 80°C su P_2O_5 in alto vuoto). I liquidi di lavaggio vengono evaporati a secchezza sotto vuoto e pesati (v. parte introduttiva).

Dopo il lavaggio con HCl la sepiomelanina viene estratta in continuo a caldo con acetone per 48 ore e nuovamente seccata. L'estratto acetonico viene portato a secco e pesato (v. parte introduttiva).

La sepiomelanina infine viene fatta bollire per 24 ore con HCl conc. (5 cc. per grammo di melanina); dopo raffreddamento si centrifuga e si lava 2 volte con HCl all'1 %. Complessivamente l'operazione viene ripetuta ancora 9 volte. I supernatanti riuniti vengono evaporati a secchezza e pesati (v. parte introduttiva). In ultimo si lava la melanina con acqua (3 volte) e con acetone (2 volte) e si secca.

Tutte le frazioni ottenute per evaporazione dei vari liquidi di lavaggio vengono anch'esse essiccate nelle medesime condizioni.

La sepiomelanina così ottenuta si presenta come una polvere nerissima, di grana molto sottile; fortemente igroscopica, infusibile.

Si secca per 17 ore a 110° in alto vuoto su P_2O_5.

All'analisi:

		C %	H %	N %
	trovato:	63.87	2.90	8.90
per $[(C_8H_9O_2N)_5 . COOH]_x$	calcolato:	63.90	2.09	9.09

Reazione della sepiomelanina con diazometano.

A 300 mg di sepiomelanina si addiziona una soluzione di circa 500 mg di diazometano in 20 cc di etere. La reazione, vivace per alcuni minuti, diviene poi molto lenta e il liquido dopo 24 ore è pressocchè incoloro. Si aggiungono altri 500 mg di diazometano in 20 cc di etere e si lascia per 24 ore a temperatura ambiente. Si distrugge l'eccesso di diazometano con CH_3COOH,

si centrifuga, si lava 5 volte con metanolo, (10 cc per volta), ed infine 2 volte con etere (10 cc per volta). Si secca come prima descritto.

All'analisi:

		C %	H %	N %	OCH_3 %
	trovato:	66,01	4,94	7,76	18.04
per $[(C_9H_3O_2N)_5 \,.\, COOCH_3]_x$	calcolato:	66.12	3.19	8.20	18.17

La sepiomelanina metilata si presenta come una polvere nera (il colore sembra leggermente meno cupo di quello della sepiomelanina), insolubile in tutti i solventi. Appena dopo l'essiccamento la melanina metilata odora di ammine alifatiche (probabilmente metilammine).

50 mg di sepiomelanina metilata vengono sospesi in 5 cc di H_2SO_4 conc. e trattati con 0,2 cc di soluzione alcoolica di acido gallico al 5%. Dopo riposo di una notte e successiva centrifugazione della sepiomelanina, il liquido appare intensamente colorato in verde smeraldo. (Per la ricerca del gruppo —O—CH_2—O— vedasi: Houben-Weyl, « Methoden der Organischen Chemie », Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1953), Vol. II, pag. 421).

Esterificazione della melanina.

500 mg di melanina vengono sospesi in 5 cc di metanolo saturo di HCl; si lascia a temperatura ambiente per 24 ore. Si centrifuga, si lava con alcool metilico (5 volte con 10 cc ogni volta) ed infine con etere (3 volte con 10 cc). Si secca per 6 ore a 80°C su P_2O_5 in alto vuoto. Il trattamento con alcool metilico saturo di HCl viene effettuato fino a valore costante del metossile.

Prima dell'analisi tutti i campioni di sepiomelanina, del suo etere metilico e del suo estere metilico vengono ulteriormente essiccati come precedentemente descritto e pesati in tubo chiuso.

All'analisi:

		C %	H %	N %	OCH_3 %
	trovato:	63,12	2,95	8,59	4,10
per $[(C_8H_3O_2N)_5 \,.\, COOCH_3]_x$	calcolato:	64,29	2,31	8,93	3,95

Ossidazione della sepiomelanina dopo reazione con diazometano.

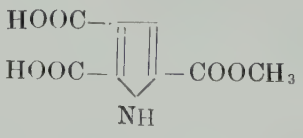
400 mg di melanina metilata vengono sospesi in 5 cc di K_2CO_3 2N e, sotto agitazione, ossidati con soluzione di $KMnO_4$ al 3%, controllando che la temperatura non superi 10°C. Si consumano circa 43 cc di $KMnO_4$. Nel corso dell'ossidazione si osserva sviluppo di vapori basici che all'odore ricordano le ammine alifatiche (metilammine?). Terminata l'ossidazione (quando la colorazione del $KMnO_4$ persiste dopo 10') si centrifuga per allontanare il

biossido di manganese, si acidifica a pH 4-4,5 e si aggiungono circa 0,5 cc di soluzione di $CaCl_2$ al 20%. Dopo riposo di un'ora si filtra e si acidifica il filtrato fino a netta reazione acida al Congo. Si estrae 4 volte con etere (complessivi 100 cc di etere) e gli estratti eterei riuniti si portano a secco. Il residuo (14 mg) viene disciolto in 0,4 cc di acqua distillata e dopo filtrazione la soluzione viene divisa in due porzioni di uguale volume.

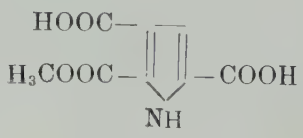
a) una porzione viene impiegata tal quale per la cromatografia.

b) l'altra porzione, addizionata di 0,2 cc di NaOH al 30%, si tiene a bagnomaria bollente per 30'. Si raffredda, si acidifica, si estrae con etere (4 volte per complessivi 10 cc di solvente) e si porta a secco l'estratto. Il residuo si discioglie in 0,2 cc di acqua distillata, si filtra e la soluzione ottenuta si analizza mediante cromatografia su carta, in parallelo alla frazione non saponificata con NaOH, nonchè al prodotto di ossidazione della sepiomelanina non metilata e agli acidi pirrolici sintetici. Sulla carta si portano sempre uguali volumi di soluzione.

Spruzzate con il diazo dell'acido solfanilico in ambiente alcalino, le cromatografie mostrano che tra i prodotti di ossidazione della melanina metilata non sono presenti acidi pirrolici (o quanto meno essi sono presenti in quantità assai inferiori rispetto alla sepiomelanina non metilata); si nota invece una macchia gialla con Rf molto vicino (leggermente minore) a quella dell'acido 2,4,5-pirroltricarbonico. Tale macchia gialla non compare nella frazione sottoposta ad idrolisi con NaOH, mentre appare una macchia rossa, corrispondente all'acido 2,4,5-pirroltricarbonico. Considerando il valore dell'Rf della macchia gialla, il suo colore che è caratteristico degli acidi pirrolici esterificati in α, e il fatto che per saponificazione fornisce l'acido 2,4,5-pirroltricarbonico, si deve presumere che tale macchia sia fornita da un estere del tipo (IV) o (XIV)



IV



XIV

Considerando poi che i carbossili in 4 e 5 devono provenire dalla demolizione della parte benzenoide, si deve concludere che l'estere in questione sia il 2-carbometossi-4,5-dicarbossipirrolo.

La questione comunque verrà risolta con la sintesi dell'acido (IV).

Ossidazione in parallelo della sepiomelanina e della sepiomelanina metilata.

100 mg di sepiomelanina e 100 mg di sepiomelanina metilata vengono ossidati in parallelo. I campioni vengono sospesi in 2 cc di K_2CO_3 2N e, sotto agitazione (con agitatore elettromagnetico) vengono trattati con soluzione

acquosa di $KMnO_4$ al 3% fino a quando il colore del $KMnO_4$ persista per 10'. La sepiomelanina consuma cc 13,3 di $KMnO_4$ al 3%. La sepiomelanina metilata consuma cc 10,7 di $KMnO_4$ al 3%. Terminata l'ossidazione i due campioni vengono filtrati dal MnO_2, acidificati a pH 4-4,5 e addizionati di 0,1 cc di $CaCl_2$ al 20%. Dopo filtrazione si acidifica al Congo e si estrae prima tre volte con etere (complessivi 20 cc) poi tre volte con acetato di etile (complessivi 20 cc). Dopo evaporazione dei solventi si hanno i seguenti residui:

sepiomelanina	estratto etereo	g 0,0028
	estratto in acetato	» 0,0041
sepiomelanina metilata	estratto etereo [5])	» 0,0116
	estratto in acetato [5])	0,0082

I quattro residui, disciolti ciascuno in 0,1 cc di acqua distillata, dopo filtrazione attraverso ovatta, vengono impiegati per la cromatografia su carta. Si cromatografa con butanolo-acido acetico-acqua (60 : 15 : 25) e etanolo-NH_3 33%-acqua (80 : 4 : 16). In entrambi i cromatogrammi i prodotti di ossidazione della melanina metilata mostrano solo lievissime tracce di acidi pirrolici, mentre quelli della sepiomelanina si smistano in una serie di macchie:

In butanolo-ac. acetico-acqua:

una macchia rossa con Rf = 0,43 corrispondente all'acido 2,3-pirroldicarbonico

una macchia rossa con Rf = 0,36 corrispondente all'acido 2,4,5-pirroltricarbonico

una macchia rossa con Rf = 0,49 corrispondente all' acido 2,3,4,5-pirroltetracarbonico

In etanolo-NH_3 33%-acqua:

una macchia rossa con Rf = 0,72 corrispondente all'acido 2,3-pirroldicarbonico

una macchia rossa con Rf = 0,58 corrispondente all'acido 2,4,5-pirroltricarbonico

una macchia rossa con Rf = 0,15 corrispondente all' acido 2,3,4.5-pirroltetracarbonico.

Per la cromatografia si è adoperata carta Whatman N° 1 e la tecnica discendente. Rivelatore è stato il diazo dell'acido solfanilico in ambiente alcalino.

---

[5]) I residui di questi estratti hanno un notevole contenuto percentuale di metossile.

Riassunto. — Il pigmento nero contenuto nella borsa di seppia (*Sepia officinalis*) è stato ottenuto ad un elevato stadio di purificazione; il pigmento reagisce con diazometano e fornisce una sepiomelanina metilata. Con alcool metilico ed HCl gassoso secco si ottiene una melanina esterificata. Lo studio analitico di questi pigmenti permette di dedurre per la sepiomelanina ottenuta con il metodo di purificazione descritto una formula molto vicina a $[(C_8H_3O_2N)_5 \cdot COOH]_x$.

Giudicando dai dati analitici e dal comportamento all'ossidazione della sepiomelanina e della sepiomelanina metilata non si può escludere che unità ridotte (dopacromo, dopachinone?) partecipino alla costruzione del polimero.

Si è potuto dimostrare che l'acido 2,3,5-pirroltricarbonico si deve generare da unità indolchinoniche nelle quali preesiste il carbossile.

Summary. — The black pigment contained in the sack of cuttlefish (*Sepia officinalis*) was obtained in highly purified form; the pigment reacted with diazomethane yielding a methylated sepiomelanin. With methanol and dry HCl an esterified sepiomelanin was obtained.

The analytical study of these pigments suggests for sepiomelanin a formula very close to $[(C_8H_3O_2N)_5 \cdot COOH]_x$. Possibility of greater number of — COOH groups in crude melanin should be also considered.

On the basis of analytical data and of behaviour on oxidation of methylated sepiomelanin one cannot rule out that reduced units (dopaquinone, dopachrome?) partecipate to the building up of the polymer.

It was possible to demonstrate that 2,4,5-pyrroletricarboxylic acid does derive from indolequinone units in which carboxyl group is preexisting.

BIBLIOGRAFIA

[1] La letteratura chimica riguardante le melanine è raccolta nelle seguenti monografie:
A. Quilico. *I pigmenti neri animali e vegetali.* Pavia, Fusi, 1937.
H. S. Mason in Gordon. *Pigment cell growth,* New York, Academic Press, 1953.
H. S. Mason in Nord. *Advances in Enzymology,* Vol. XVI, I.P. New York, 1955.
H. S. Mason in Gordon. *Pigment Cell Biology.* New York, Academic Press, 1959.

[2] M. Piettre in A. Quilico. *I pigmenti neri animali e vegetali.* Pavia, Fusi, 1937.

[3] L. Panizzi e R. A. Nicolaus. *Ricerche sulle melanine.* Nota I. *Sulla melanina di seppia.* Gazz. Chim. Ital. **82**, 435 (1952).
R. A. Nicolaus. *Sugli acidi pirrolcarbonici.* Nota I. *Acido 2,3,5-pirroltricarbonico.* Gazz. Chim. Ital. **83**, 239 (1953).
R. A. Nicolaus e L. Mangoni. *Sugli acidi pirrolcarbonici.* Nota IV. *Cromatografia su carta degli acidi pirrolcarbonici e applicazioni allo studio dei pigmenti neri.* Gazz. Chim. Ital. **85**, 1397 (1955).
R. A. Nicolaus, A. Vitale e M. Piattelli. *Acido 2,3,4,5-pirroltetracarbonico nell'ossidazione della melanina di seppia.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., Vol. XXV, 220. Napoli, 1958.

[4] R. Kuhn e W. Brydówna. *Über die Einwirkung von Diazomethan auf Aminosäuren.* Ber., **70**, 1333 (1937).

Alcune osservazioni su certi teoremi di compattezza e sul problema di Darboux

Nota del prof. **Antonio Zitarosa**, *presentata dal socio* **C. Miranda**

(Adunanza del dì 6 febbraio 1960)

Qualche anno fa C. Ciliberto [1]) escogitò un metodo, fondato sul teorema del punto unito nella forma di J. Schauder, per lo studio del problema di Darboux relativo all'equazione

$$(1) \qquad \frac{\partial^2 z}{\partial x\, \partial y} = f\left(x,\ y,\ z,\ \frac{\partial z}{\partial x}\ ,\ \frac{\partial z}{\partial y}\right),$$

ed ebbe occasione di segnalare una interessante questione di compattezza, che recentemente — in una mia memoria [2]) che indicherò nel seguito con (M) — è intervenuta anche nello studio di un problema relativo al sistema

$$\begin{cases} \dfrac{\partial u}{\partial x} = \mathrm{F}\,(x, y, u, v) \\ \dfrac{\partial v}{\partial y} = \mathrm{G}\,(x, y, u, v). \end{cases}$$

In (M) sono riuscito ad approfondire quella questione di compattezza; tra l'altro, dei due teoremi dati in proposito da Ciliberto [3]) ho ritrovato il primo e generalizzato il secondo. Mi è stato così possibile ottenere anche ulteriori risultati relativi al problema di Darboux per la (1), alcuni dei quali generalizzano il teorema di esistenza dimostrato da Ciliberto [4]).

Nella presente Nota ritorno sugli argomenti trattati in (M) per indicare alcuni complementi che non mi sembrano privi di interesse.

---

[1]) C. Ciliberto. *Il problema di Darboux per una equazione di tipo iperbolico in due variabili.* Ricerche di Mat., 4 (1955), 15-29.

[2]) A. Zitarosa. *Su alcuni sistemi iperbolici di equazioni a derivate parziali del primo ordine.* Ricerche di Mat., 8 (1959), 240-270.

[3]) Loco cit. in [1]), teoremi I e II.

[4]) Loco cit. in [1]), teorema III. In (M) non ho considerato ipotesi meno restrittive della limitatezza della f, che invece sono state considerate da Ciliberto nel lavoro cit. e nella Nota: *Sul problema di Darboux per l'equazione* $s=f(x,y,z,p,q)$. Rend. Acc. Sc. Fis. Mat. Napoli, (4), 22 (1955), 221-225. Non è però difficile estendere analogamente i miei risultati.

Nei nn. 1 e 2 darò una nuova dimostrazione del primo teorema di compattezza di CILIBERTO [5]), fondata sulla uniforme continuità di una certa trasformazione funzionale; nel n. 3 generalizzerò ancora meglio il secondo teorema di compattezza di CILIBERTO.

Infine darò nel n. 4 dei nuovi teoremi di esistenza per il problema di DARBOUX; alcuni di essi forniscono una generalizzazione del teorema di esistenza di CILIBERTO analoga a quella indicata recentemente da F. GUGLIELMINO [6]), e sono anzi — da un certo punto di vista — più generali anche di alcuni risultati di GUGLIELMINO [7]), i quali però non rientrano in quelli da me stabiliti in (M) per quanto sarà precisato nel corso dello stesso n. 4.

1. Ci proponiamo di ritrovare il seguente teorema di CILIBERTO [8]):

I. - *Sia* f (λ, t, v, w) *una funzione continua e limitata nello strato*

$$S : (\lambda, t) \in Q, \ |v| < +\infty, \ |w| < +\infty,$$

ove Q *è il quadrato* $0 \leqslant \lambda \leqslant 1$, $0 \leqslant t \leqslant 1$.

Comunque si assegnino un λ_0 *di* (0,1) *ed una funzione* w(t) *continua in* (0,1), *il problema*

$$(2) \qquad \begin{cases} V'(t) = f(\lambda_0, t, V(t), w(t)) & 0 \leqslant t \leqslant 1 \\ V(0) = 0 \end{cases}$$

abbia una sola soluzione (*assolutamente continua*) V(t) [9]).

Allora, al variare di $\varphi(\lambda,t)$ *in un insieme* Φ *di funzioni equicontinue ed equilimitate in* Q, *la soluzione* (*univocamente determinata*) $v(\lambda,t)$ *del problema*

$$(3)_\varphi \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial v}{\partial t} = f(\lambda, t, v, \varphi(\lambda, t)) & (\lambda, t) \in Q \\ v(\lambda, 0) = 0 & 0 \leqslant \lambda \leqslant 1 \end{cases}$$

descrive un insieme di funzioni equicontinue ed equilimitate in Q.

Esponiamo intanto alcune considerazioni — che ci saranno utili nel suc-

---

[5]) In (M) tale teorema è ottenuto con dimostrazione sostanzialmente identica a quella di CILIBERTO, ma appare come conseguenza di un risultato che comprende anche tutti gli altri teoremi di compattezza di (M).

[6]) F. GUGLIELMINO. *Sul problema di Darboux*. Ricerche di Mat., 8 (1959), 180-196.

[7]) Loco cit. in [6]), teoremi I, II, III. I teoremi IV e V di GUGLIELMINO (che contengono rispettivamente un risultato di S. SZMYDT ed un altro di T. SATÔ) possono dedursi dai teoremi indicati in (M).

[8]) Loco cit. in [1]), teorema I. Consideriamo qui il caso di una $f(\lambda,t,v,w)$ anzichè quello di una $f(\lambda,t,v,w_1, w_2, \ldots, w_h)$; l'estensione è peraltro ovvia.

[9]) L'esistenza di una soluzione del problema (2) è assicurata dalle ipotesi ammesse per la *f*, in virtù di un notissimo teorema di PEANO.

cessivo n. 2 per la dimostrazione del teorema I — relative alla dipendenza della soluzione, supposta unica, dell'equazione

$$(4)_{\lambda,\varphi} \qquad V(t) = \int_0^t f(\lambda, \tau, V(\tau), \varphi(\lambda,\tau))\, d\tau \qquad (0 \leqslant t \leqslant 1)$$

dalla coppia $(\lambda,\varphi(\lambda,t))$, con λ variabile in (0,1) e $\varphi(\lambda,t)$ variabile in un insieme di funzioni continue in Q, ivi soltanto equilimitate.

Siano:

$C^{(0)}$ lo spazio delle funzioni $h(\lambda,t)$ continue in Q, normalizzato ponendo $||h|| = \max_{Q} |h(\lambda,t)|$;

Σ lo spazio prodotto topologico della retta euclidea e dello spazio $C^{(0)}$, normalizzato al solito modo;

Φ' un insieme limitato di $C^{(0)}$;

J l'insieme di Σ, prodotto topologico dell'intervallo (0,1) e di Φ';

$C_1^{(0)}$ lo spazio delle funzioni $V(t)$ continue in (0,1), normalizzato ponendo $||V|| = \max_{(0,1)} |V(t)|$.

Ammettiamo che sia verificata l'ipotesi del teorema I. Possiamo allora definire in J la trasformazione funzionale

$$(5) \qquad V = \Theta(\lambda, \varphi)$$

che ad ogni elemento $(\lambda,\varphi) \in J$ fa corrispondere la funzione $V(t) \in C_1^{(0)}$ soluzione dell'equazione $(4)_{\lambda,\varphi}$.

Dimostreremo, in due modi, che

A) *La trasformazione* Θ *è continua in* J [10]).

La $(4)_{\lambda,\varphi}$ è un'equazione funzionale del tipo di Volterra-Tonelli [11]), quindi si può pensare di giungere alla A) applicando un teorema di dipendenza continua dovuto a S. Cinquini [12]).

Il funzionale

$$\int_0^t f(\lambda,\tau, V(\tau), \varphi(\lambda,\tau))\, d\tau$$

è definito — fissato $(\lambda,\varphi) \in J$ — per ogni t di (0,1) e per ogni funzione $V(\tau)$

---

[10]) Se, in particolare, Φ' è costituito da un solo elemento $\varphi(\lambda,t)$, la A) esprime il fatto che la $v(\lambda,t)$ soluzione del problema $(2)_\varphi$ è continua rispetto a λ, uniformemente rispetto a t. Tale continuità può anche dedursi da un teorema di E. Pini, contenuto nella Nota: *Sulla continuità degli integrali dell'equazione* $y' = f(x,y,\gamma)$ *rispetto ai valori iniziali.* Rend. R. Ist. Lombardo Sc. e Lett., (2), 63 (1930), 531-534.

[11]) Per notizie, anche bibliografiche, relative a tali equazioni, cfr.: A. Zitarosa. *Sulle equazioni funzionali di Volterra-Tonelli.* Ricerche di Mat., 3 (1954), 108-126.

[12]) S. Cinquini. *Sulle equazioni funzionali del tipo di Volterra.* Rend. R. Acc. Naz. Lincei, (6), 17 (1933), 616-621.

definita in $(0,t)$, ivi continua; considereremo però soltanto quelle V per le quali si abbia

$$|\, V(\tau)\,| \leqslant 2M \qquad (0 \leqslant \tau \leqslant t) \tag{6}$$

ove

$$M = \sup_{S} |\, f\,| \,. \tag{7}$$

È facile verificare che, al variare di (λ,φ) in J, il suddetto funzionale descrive una classe di funzionali che verifica tre condizioni di Cinquini [13]). Inoltre, fissato in J un elemento (λ_0, φ_0), la soluzione dell'equazione $(4)_{\lambda_0,\varphi_0}$ verifica, per la (7), la limitazione $|V(t)| < 2M$.

Applicando allora il citato teorema di Cinquini, risulta che — fissato $(\lambda_0, \varphi_0) \in J$ — ad ogni $\varepsilon > 0$ corrisponde un $\eta > 0$ tale da aversi

$$\| \Theta(\lambda, \varphi) - \Theta(\lambda_0, \varphi_0) \| < \varepsilon \tag{8}$$

se

$$\left| \int_0^t [\, f(\lambda, \tau, V(\tau), \varphi(\lambda, \tau)) - f(\lambda_0, \tau, V(\tau), \varphi_0(\lambda_0, \tau))\,]\, d\tau \right| < \eta \tag{9}$$

per ogni t di $(0,1)$ e per ogni funzione $V(\tau)$ definita in $(0,t)$, ivi continua e verificante la (6).

D'altra parte, posto

$$N = \sup_{\Phi'} \| \varphi \| \,,$$

per la continuità della f esiste un $\delta^* > 0$ tale da aversi

$$|\, f(\lambda, \tau, v, \varphi_1) - f(\lambda_0, \tau, v, \varphi_2)\,| < \eta$$

per $|\lambda - \lambda_0| < \delta^*$, $|\varphi_1|$ e $|\varphi_2|$ non superiori ad N, $|\varphi_1 - \varphi_2| < \delta^*$, $0 \leqslant \tau \leqslant 1$, $|v| \leqslant 2M$; sia poi δ un numero positivo $< \dfrac{\delta^*}{2}$ tale che per $|\lambda - \lambda_0| < \delta$, $0 \leqslant \tau \leqslant 1$ risulti

$$|\, \varphi_0(\lambda, \tau) - \varphi_0(\lambda_0, \tau)\,| < \frac{\delta^*}{2} \,.$$

Allora, per $0 \leqslant \tau \leqslant 1$, $|V(\tau)| \leqslant 2M$, (λ, φ) e (λ_0, φ_0) appartenenti a J, e per

$$|\, \lambda - \lambda_0\,| + \| \varphi - \varphi_0 \| < \delta \tag{10}$$

riesce verificata la relazione

$$|\, f(\lambda, \tau, V(\tau), \varphi(\lambda, \tau)) - f(\lambda_0, \tau, V(\tau), \varphi_0(\lambda_0, \tau))\,| < \eta \,,$$

da cui segue la (9).

---

[13]) Loco cit. in [12]), pag. 617

La (10) implica dunque la (8), e pertanto la A) è dimostrata.

La stessa A) si può dimostrare applicando un teorema di dipendenza continua dovuto a G. Scorza Dragoni [14]). Consideriamo infatti la trasformazione

$$V^*(t) = \int_0^t f(\lambda, \tau, V(\tau), \varphi(\lambda, \tau))\, d\tau = T(V \mid (\lambda, \varphi)) \qquad (0 \leqslant t \leqslant 1),$$

dipendente da $(\lambda, \varphi) \in J$, che è definita nello spazio $C_1^{(0)}$; ci riferiremo però, invece che a $C_1^{(0)}$, all'insieme I di $C_1^{(0)}$, chiuso, costituito dalle $V(t)$ che verificano la limitazione

$$\| V \| \leqslant M$$

ove M è dato dalla (7).

Comunque si fissi $(\lambda, \varphi) \in J$, la $T(V|(\lambda, \varphi))$ è continua in I e trasforma ogni $V \in I$ in un elemento appartenente all'insieme $I^* \subset I$, chiuso e compatto, e quindi compatto in sè [15]), costituito dalle funzioni $V(t)$ nulle per $t = 0$ e lipschitziane in (0,1) con coefficiente di Lipschitz $\leqslant M$.

Inoltre, si vede facilmente che la $T(V|(\lambda, \varphi))$ è uniformemente continua rispetto a (λ, φ) nel prodotto topologico $I \times J$, cioè che — fissato $(\lambda_0, \varphi_0) \in J$ — ad ogni $\eta > 0$ corrisponde un $\delta > 0$ tale da aversi, per qualsiasi $V \in I$ e per $|\lambda - \lambda_0| + |\varphi - \varphi_0| < \delta$,

$$(11) \qquad | T(V \mid (\lambda, \varphi)) - T(V \mid (\lambda_0, \varphi_0)) | < \eta \qquad (0 \leqslant t \leqslant 1):$$

basta infatti ricordare il ragionamento svolto più su in relazione alla (9), che coincide con la (11).

Dopo ciò, osservato che la T ammette, per ogni $(\lambda, \varphi) \in J$, uno ed un solo elemento unito appartenente a I^*, siamo in grado di applicare il citato teorema di Scorza Dragoni ottenendo la A).

2. Passiamo ora a dimostrare il teorema I.

Detta Φ' la chiusura di Φ in $C^{(0)}$, la A) assicura la continuità della Θ nell'insieme J prodotto topologico dell'intervallo (0,1) e di Φ'.

Intanto, per la compattezza di Φ, Φ' risulta compatto e quindi (essendo anche chiuso) compatto in sè; allora, anche J è compatto in sè e la Θ è ad-

---

[14]) G. Scorza Dragoni. *Elementi uniti di trasformazioni funzionali e teoremi di dipendenza continua.* Atti R. Ist. Veneto Sc. Lett. Arti, 99 (1940), parte II, 147-151; teorema del n. 2.

[15]) Nella Nota cit. in [14]) il termine «compatto» è usato nel senso di « compatto in sè ».

dirittura uniformemente continua in J [16]); ne segue che ad ogni $\varepsilon > 0$ corrisponde un $\delta > 0$ tale da aversi, per λ e λ_0 in (0,1), $\varphi \in \Phi$, $|\lambda - \lambda_0| < \delta$:

$$\| \Theta(\lambda, \varphi) - \Theta(\lambda_0, \varphi) \| < \varepsilon. \tag{12}$$

Pertanto, qualunque sia $\varphi \in \Phi$, la $v(\lambda,t)$ soluzione del problema $(3)_\varphi$ verifica la diseguaglianza

$$| v(\lambda, t) - v(\lambda_0, t) | < \varepsilon$$

per $|\lambda - \lambda_0| < \delta$, $0 \leqslant t \leqslant 1$, e così risulta che la relazione di limite

$$\lim_{\lambda \to \lambda_0} v(\lambda, t) = v(\lambda_0, t)$$

è uniforme rispetto a λ_0, t, $v(\lambda, t)$: le $v(\lambda, t)$ in questione sono dunque equicontinue rispetto a λ uniformemente rispetto a t.

Con ciò il teorema I è dimostrato, perchè dalla limitatezza della f segue subito che le $v(\lambda,t)$ sono equilimitate ed equicontinue rispetto a t uniformemente rispetto a λ.

3. Diamo la seguente definizione, che si ispira ad una condizione di unicità — formulata da E. Gagliardo [17]) — relativa al problema di Cauchy per equazioni differenziali ordinarie del primo ordine.

Sia $f(\lambda,t,v,w)$ una funzione definita per

$$0 \leqslant \lambda \leqslant 1,\ 0 \leqslant t \leqslant 1,\ | v | < + \infty,\ | w | < + \infty.$$

Diremo che la f verifica nel dominio rettangolare

$$D_{N,W} : 0 \leqslant \lambda \leqslant 1,\ 0 \leqslant t \leqslant 1,\ | v | \leqslant N,\ | w | \leqslant W$$

la condizione (α_1) rispetto alla coppia (t,v) uniformemente rispetto a w se, per ogni λ_0 di (0,1) e per ogni punto $P(t_0, v_0)$ del piano (t, v), con $0 \leqslant t_0 < 1$, $|v_0| \leqslant N$, esiste un intorno destro di P: $t_0 \leqslant t \leqslant t_0 + K$, $v_0 - K \leqslant v \leqslant v_0 + K$, tale che, fissati un $\varepsilon > 0$ ed un punto ψ interno all'intervallo $(t_0, t_0 + K)$, si possa trovare una funzione $F_{P,\varepsilon,\psi}(t, \gamma)$, soddisfacente alle ipotesi di Carathéodory [18]) in ogni campo del tipo

$$\beta_1 \leqslant t \leqslant 1,\ \beta_2 \leqslant \gamma < + \infty \qquad (0 < \beta_1 < 1,\ \beta_2 > 0),$$

---

[16]) Cfr., ad es., P. Alexandroff e H. Hopf. *Topologie* I, Springer, Berlin 1935, pag. 102; per il significato dato da questi Autori al termine « compatto », cfr. [15]).

[17]) E. Gagliardo. *Teoremi di unicità per le soluzioni di un'equazione differenziale ordinaria del primo ordine.* Rend. Acc. Sc. Fis. Mat. Napoli, (4), 22 (1955), 160-171, teorema del n. 1.

[18]) Cfr. (M), nota [20]).

in modo tale che siano soddisfatte le seguenti condizioni:

i_1) Risulta

$$f(\lambda_0, t, v_1, w) - f(\lambda_0, t, v_2, w) \leqslant F_{P,\varepsilon,\psi}(t, v_1 - v_2) \qquad (v_1 > v_2)$$

per quasi tutti i t dell'intervallo (t_0, ψ), per v_1 e v_2 appartenenti all'intorno $(v_0 - K, v_0 + K)$ e per $|w| \leqslant W$;

j_1) Si possono determinare un $h > 0$ ed una successione infinitesima $\{\bar{\varepsilon}_n\}$, $\bar{\varepsilon}_n > 0$, in modo che per ogni $\bar{\varepsilon}_n$ l'integrale superiore [19]) dell'equazione

$$\gamma = h\bar{\varepsilon}_n + \overline{\int_{t_0+\delta n}^{t}} F_{P,\varepsilon,\psi}(\tau, \gamma)\, d\tau$$

risulti $\leqslant \varepsilon$ nel punto ψ, se il suo intervallo di esistenza contiene questo punto.

Sussiste il seguente teorema, che generalizza il teorema III di (M) giacchè la condizione (α_1) è meno restrittiva della (α) di (M) [20]):

II. - *Sia* f(λ,t,v,w) *una funzione continua e limitata nello strato*

$$(\lambda, t) \in Q\ ,\ |v| < +\infty\ ,\ |w| < +\infty\ ,$$

ove Q *è il quadrato* $0 \leqslant \lambda \leqslant 1$, $0 \leqslant t \leqslant 1$.

Comunque si fissino due numeri positivi N *e* W, *la* f *verifichi nel dominio* $D_{N,W}$ *la condizione* (α_1) *rispetto alla coppia* (t,v), *uniformemente rispetto a* w.

Allora, al variare di φ(λ,t) *in un insieme di funzioni continue in* Q, *ivi equilimitate ed equicontinue rispetto a* λ, *uniformemente rispetto a* t, *la soluzione (univocamente determinata)* v(λ,t) *del problema* $(3)_\varphi$ *descrive un insieme di funzioni equicontinue ed equilimitate in* Q [21]).

Infatti, in virtù del teorema I di (M), basta far vedere che, assegnati comunque un λ_0 di (0,1) ed una successione $\{w_n(t)\}$ di funzioni continue in (0,1), ivi equilimitate, l'equazione

$$V(t) = \lim_{n \to \infty} \overline{\int_0^t} f(\lambda_0, \tau, V(\tau), w_n(\tau))\, d\tau \qquad (0 \leqslant t \leqslant 1) \tag{13}$$

non può avere più di una soluzione (assolutamente) continua V(t). Ebbene, a ciò si perviene adattando la dimostrazione del citato teorema di Gagliardo

---

[19]) Cfr. (M), nota [21]).

[20]) (M), pag. 248.

[21]) Dal teorema di esistenza di Peano e dal citato teorema di unicità di Gagliardo discende subito che il problema $(3)_\varphi$ ha una ed una sola soluzione, la quale risulta continua in Q. Cfr. [10]).

mediante qualche accorgimento già adoperato per dimostrare il teorema III di (M). Limitandoci ad un solo dettaglio, osserviamo che, se $V_1(t)$ e $V_2(t)$ sono due soluzioni della (13) con $V_1(t_0)=V_2(t_0)$ e $V_1(t) > V_2(t)$ per $t_0 < t \leqslant \Psi$, posto

$$\omega(t) = V_1(t) - V_2(t),$$

per dimostrare la relazione

$$\lim_{\delta \to 0+} \frac{\omega(t_0 + \delta)}{\delta} = 0$$

basta ricordare il ragionamento che abbiamo seguito per provare la formula (24) di (M).

Considerando un'altra condizione di unicità di Gagliardo [22]) si dimostra [23]) un teorema che generalizza il teorema II ed anche il teorema IV di (M).

È poi ovvio che i risultati ottenuti possono essere estesi nel senso indicato da una *Osservazione* di Gagliardo [24]).

4. Consideriamo il seguente problema di Darboux:

Sia f(x,y,z,v,w) *una funzione definita e continua nello strato*

$$S: (x, y) \in Q\ ;\ |z|, |r|, |w| < +\infty,$$

ove Q *è il quadrato* $0 \leqslant x \leqslant 1$, $0 \leqslant y \leqslant 1$; *provare l'esistenza di una funzione* z(x,y), *definita e continua in* Q *con le sue derivate* z_x, z_y, z_{xy}, *e verificante, in* Q, *le condizioni*:

$$z_{xy} = f(x, y, z, z_x, z_y) \tag{14}$$

$$z(x, 0) = 0\ ,\ z(0, y) = 0. \tag{15}$$ [25])

Per tale problema C. Ciliberto ottenne nel 1955 un teorema di esistenza, le cui ipotesi sono le seguenti:

a) *La* f *è limitata in* S;

b) *Comunque si assegnino due funzioni* z(x,y), v(x,y) *continue in* Q,

---

[22]) Loco cit. in [17]), fine del n. 4. Si tenga presente che, quando è continuo il secondo membro dell'equazione differenziale, le ipotesi del teorema enunciato al principio del predetto n. 4 non sono diverse da quelle del teorema citato in [17]).

[23]) Cfr. (M), dimostrazione del teorema IV.

[24]) Loco cit. in [17]), p 169.

[25]) Se invece delle (15) si considerano condizioni del tipo $z(x,0) = \sigma(x)$, $z(0,y) = \tau(y)$, $\sigma(0) = \tau(0)$, $\sigma(x)$ e $\tau(y)$ continue con la derivata prima in (0,1)) si ha un problema che si riconduce al problema (14)-(15).

ed un y *di* (0,1), *il problema differenziale ordinario a cui si riduce il problema*

$$\begin{cases} \dfrac{\partial w}{\partial x} = f\,[x,\ y,\ z(x,y)\ ,\ v\ (x,\ y), w] \\ w\ (0,\ y) = 0 \end{cases}$$

ha (*una ed*) *una sola soluzione definita in tutto* (0,1);

c) *La* f *verifica rispetto alla coppia* (y,v), *uniformemente rispetto a* z *e* w, *una condizione del tipo di* Oscood - Tonelli [26]).

In (M), seguendo il metodo di Ciliberto e sfruttando alcuni teoremi di compattezza [27]), ho ottenuto nuovi teoremi di esistenza, le cui ipotesi sono la a), la b) ed moltre, invece della c), o una condizione più debole, per esempio del tipo di Bompiani - Tonelli [28]), o una di tipo diverso.

In un lavoro [29]) pubblicato nello stesso fascicolo di « Ricerche di Matematica » in cui è stato pubblicato (M), anche F. Guglielmino ha generalizzato il teorema di esistenza di Ciliberto, conservando l'ipotesi a) e migliorando tanto la b) quanto la c); precisamente, ha sostituito alla c) una condizione del tipo di Bompiani - Tonelli [30]).

La diversità delle generalizzazioni ottenute da me e da Guglielmino trae origine dal fatto che Guglielmino si serve della stessa trasformazione funzionale di Ciliberto, ma definita in un diverso spazio funzionale, e sfrutta soltanto il primo teorema di compattezza di Ciliberto [31]), non avendo bisogno del secondo o di altro simile giacchè considera la suddetta trasformazione in un insieme compatto.

Farò ora vedere come, servendosi della trasformazione funzionale di Guglielmino e sfruttando i teoremi di compattezza ottenuti in (M) si perviene a nuovi teoremi di esistenza, nei quali — conservando per semplicità [32]) l'ipotesi a) — si migliora la b) come nel lavoro di Guglielmino e si migliora, o si modifica, la c) come in (M).

Diciamo Σ lo spazio delle funzioni $z(x,y)$ continue in Q insieme con le loro derivate prime rispetto ad x; tale spazio con la posizione

$$\| z \| = \max_{Q} | z\ (x, y) | + \max_{Q} | z_x\ (x,\ y) |$$

risulta, oltre che lineare, normale e completo.

---

[26]) Loco cit. in [1]), teorema III.

[27]) Cfr. C. Ciliberto. Loco cit. in [1]), teor. I, e (M), teoremi III, . . . , IX.

[28]) In (M) non è considerata esplicitamente la condizione di Bompiani-Tonelli; essa però rientra in quella di Cafiero considerata nel teorema III di (M).

[29]) Cfr. [6]).

[30]) Loco cit. in [6]), teorema II.

[31]) Per provare la continuità della trasformazione.

[32]) Cfr. [4]).

Inoltre, detta $f(x,y,z,v,w)$ una funzione definita in S ed ivi limitata, e posto

$$k = \sup_S | f(x, y, z, v, w) | ,$$

indichiamo con J l'insieme di Σ definito dalle condizioni

$$(z\ x,\ 0) = 0 \quad , \quad z\ (0,\ y) = 0$$
$$| z_x\ (x,\ y_1) - z_x\ (x,\ y_2) | \leqslant k\ | y_1 - y_2 | \qquad [(x,\ y_1)\ ,\ (x,\ y_2) \in Q]$$

e con J_1 l'insieme di Σ definito dalle condizioni

$$z\ (0,\ y) = 0$$
$$\max_Q | z_x\ (x,\ y) | \leqslant k\ ;$$

J è un sottoinsieme di J_1.

Dimostreremo anzitutto che:

III. - *L'esistenza di una soluzione del problema* (14)-(15) *è assicurata dalle seguenti condizioni*:

a) *La* f *è limitata in* S;

b') *Comunque si assegnino una* z $\in$ J *ed un* y *di* (0,1), *il problema differenziale ordinario a cui si riduce il problema*

$$(16)_z \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial w}{\partial x} = f\ [x,\ y,\ z\ (x,\ y)\ ,\ z_x\ (x,\ y)\ ,\ w] & (x,\ y) \in Q \\ w\ (0,\ y) = 0 & 0 \leqslant y \leqslant 1 \end{cases}$$

ha (una ed) una sola soluzione definita in tutto (0,1);

c') *Comunque si assegnino una* z $\in$ J, *una* w $\in$ J_1 *ed un* x *di* (0,1), *il problema differenziale ordinario a cui si riduce il problema*

$$(17)_{z,w} \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial v}{\partial y} = f\ [x,\ y,\ z\ (x,\ y)\ ,\ v,\ w\ (x,\ y)] & (x,\ y) \in Q \\ v\ (x,\ 0) = 0 & 0 \leqslant x \leqslant 1 \end{cases}$$

ha (una ed) una sola soluzione definita in tutto (0,1);

c'') *Al variare di* z *in* J *e di* w *in* J_1, *la soluzione (univocamente determinata)* v(x,y) *del problema* $(17)_{z,w}$ *descrive un insieme di funzioni equicontinue in* Q *rispetto ad* x, *uniformemente rispetto ad* y.

Definiamo in J una trasformazione funzionale come segue. Fissata una z di J, sia $w(x,y)$ la soluzione del problema $(16)_z$; tale w è continua [33], anzi appartiene a J_1. Consideriamo poi la soluzione $v(x,y)$ del problema $(17)_{z,w}$ e poniamo

$$z'(x,\ y) = T(z) = \int_0^x v\ (\xi,\ y)\ d\xi .$$

---

[33] Cfr. [10].

La trasformazione T è continua in J [34]) e trasforma J in una sua parte; poichè J è chiuso, convesso e limitato, se faremo vedere che il trasformato di J è compatto avremo dimostrato la nostra tesi, in virtù del teorema di J. Schauder.

Orbene, la a) e la c'') assicurano che sono equicontinue ed equilimitate in Q le v, cioè le z'_x; da ciò e dal fatto che per tutte le z' è $z'(0,y) = 0$ segue subito la compattezza delle z'.

Dimostrato, così, il teorema III, osserviamo che gli elementi di J_1 e (quindi) gli elementi di J sono funzioni equilimitate in Q, ivi equicontinue rispetto ad x uniformemente rispetto ad y. Allora, per ricavare dal teorema III dei *concreti* teoremi di esistenza basta ricordare i teoremi di compattezza ottenuti in (M).

Per esempio, sfruttando il teorema III di (M) si ha:

IV. - *L'esistenza di una soluzione del problema* (14)-(15) *è assicurata dalle condizioni* a) *e* b') *del teorema III, unite alla seguente*:

c''') *la* f(x,y,z,v,w) *verifica nel dominio*

$$(x, y) \in Q\,; \quad |z|\,, |v|\,, |w| \leqslant k$$

la condizione (α) *rispetto alla coppia* (v,v), *uniformemente rispetto a* z *e* w.

Poichè la condizione (α), che è definita in (M), è del tipo di Cafiero, il teorema IV generalizza il teorema di Guglielmino [35]). Migliori generalizzazioni possono ottenersi sfruttando teoremi di compattezza più generali del teorema III di (M) [36]).

Riassunto. — Si ritrova un teorema di C. Ciliberto relativo ad una questione di compattezza; un altro teorema di C. Ciliberto relativo alla stessa questione viene generalizzato. Inoltre, vengono dati nuovi teoremi di esistenza relativi al problema di Darboux per l'equazione

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x\, \partial y} = f\left(x, y, z, \frac{\partial z}{\partial x}, \frac{\partial z}{\partial y}\right).$$

Summary. — One finds again a theorem of C. Ciliberto concerning a question of compactness; another theorem of C. Ciliberto concerning the same question is generalized. There are also given new theorems of existence concerning the problem of Darboux for the equation

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x\, \partial y} = f\left(x, y, z, \frac{\partial z}{\partial x}, \frac{\partial z}{\partial y}\right).$$

---

[34]) Cfr. F. Guglielmino. Loco cit. in [6]), nota [16]).

[35]) Cfr. [28]).

[36]) Cfr. (M) n. 4, nonchè il n. 3 della presente Nota. Questi teoremi di compattezza si estendono immediatamente al caso in cui si abbia una $f(\lambda,t,v,w_1, \ldots, w_h)$ invece che una $f(\lambda,t,v,w)$; attualmente occorre considerare il caso $h=2$.

Sul genere aritmetico di una superficie algebrica

Nota III del socio ordinario **Nicolò Spampinato**

(Adunanza del dì 2 gennaio 1960)

PREMESSA. In questa terza nota [1]) si determina una terza coppia di caratteri proiettivi di una superficie algebrica dell'S_3 complesso la cui differenza risulta divisibile per 48 ed il quoto dà l'invariante birazionale p_a+1, con p_a genere aritmetico della superficie. A tal fine si applica la formola per il calcolo del genere di una curva algebrica piana già richiamata nella nota prima. Applicando invece la formola per il calcolo di tale genere, già determinata nella nota seconda, si calcola una quarta coppia di caratteri proiettivi della superficie algebrica la cui differenza risulta sempre un multiplo di p_a+1.

1. Sia s^n una superficie algebrica dell'S_3 complesso, di classe μ, con la generica sezione piana di classe m, e carattere cuspidale $\sigma_1=k+i$, indicando con k ed i le cuspidi ed i flessi di una tale sezione piana C^n_1, di ordine completo $\eta_1=n+m$. Sarà perciò, indicando con p il genere della C^n_1:

$$4\,(p-1)=\sigma_1-\eta_1\,(k+i)-(n+m). \tag{1}$$

Indicando con I l'invariante di ZEUTHEN-SEGRE della superficie s^n, dato da

$$I=\mu-n-4\,p, \tag{2}$$

ricavando dalla (1) l'intero $4p$ e sostituendolo nella (2), si ricava la nuova formola per il calcolo di I:

$$I=\mu+m-(k+i)-4=t-\sigma_1-4, \qquad (\text{con } t=\mu+m). \tag{3}$$

Se indichiamo ora con $p^{(1)}$ il genere lineare della s^n, cioè il genere di una curva canonica di s^n, sarà

$$4\,(p^{(1)}-1)=\sigma^{(1)}-\eta^{(1)}, \tag{4}$$

---

[1]) Le Note I e II sono pubblicate nel Vol. XXVI 1959 del Rend. dell'Accademia di Scienze Fisiche e Matematiche della Società Nazionale di Scienze, Lettere ed Arti in Napoli.

indicando con $\sigma^{(1)}$ e con $\gamma_i^{(1)}$ il carattere cuspidale e l'ordine completo di una tale curva canonica della s^n.

Dalla relazione di NOETHER:

$$12\,p_a = \mathrm{I} + p^{(1)} - 9, \tag{5}$$

che lega i caratteri p_a, I e $p^{(1)}$ della superficie s^n, si ricava la relazione

$$12\,(p_a + 1) = (\mathrm{I} + 4) + p^{(1)} - 1 \tag{6}$$

che moltiplicata per 4 dà la relazione:

$$48\,(p_a + 1) = 4\,(\mathrm{I} + 4) + 4\,(p^{(1)} - 1). \tag{7}$$

Dalla (3) si ricava:

$$4\,(\mathrm{I} + 4) = 4\,(t - \sigma_1)\ , \tag{8}$$

e quindi la (7), per le due relazioni (4) e (8), dà la reazione:

$$48\,(p + 1) = 4\,t - 4\,\sigma^1 + \sigma^{(1)} - \eta^{(1)}. \tag{9}$$

cioè:

$$48\,(p_a + 1) = (4\,t + \sigma^{(1)}) - (4\,\sigma_1 + \eta^{(1)}) \tag{10}$$

Si ha perciò:

I) *I due interi* $4t+\sigma^{(1)}$ *e* $4\sigma_1+\gamma_i^{(1)}$ *sono eguali quando e solo quando è* $p_a = -1$. *Quando non sono eguali la differenza del primo col secondo è sempre divisibile per* 48, *ed il quoto è l'intero* $p_a + 1$.

2. Moltiplicando la (6) per 6 si ha la relazione:

$$72\,(p_a + 1) = 6\,(\mathrm{I} + 4) + 6\,(p^{(1)} - 1). \tag{11}$$

Per la relazione ((1)) dimostrata del n° 1 della Nota II, applicata ad una proiezione piana di una curva canonica della superficie s^n, si ha:

$$6\,(p^{(1)} - 1) = 2\,i^{(1)} + k^{(1)} - 3\,m^{(1)}. \tag{12}$$

indicando con $i^{(1)}$, $k^{(1)}$ ed $m^{(1)}$ il numero dei flessi, delle cuspidi e la classe di tale proiezione piana della curva canonica.

Sostituendo la (12) nella (11) si ha la relazione:

$$(13) \qquad 72\,(p_a + 1) = 6\,(I + 4) + 2\,i^{(1)} + k^{(1)} - 3m^{(1)}.$$

Si ha perciò:

II) *I due interi* $6(I+4)+2i^{(1)}+k^{(1)}$ *e* $3m^{(1)}$ *sono eguali quando e solo quando è* $p_a=-1$. *Quando non sono eguali la loro differenza è sempre divisibile per* 72 *ed il quoto è l'intero* p_a+1.

Riassunto. — S'introducono due interi, caratteri proiettivi di una data superficie algebrica, la cui differenza risulta sempre divisibile per 48 ed il quoto dà l'invariante birazionale p_a+1, con p_a genere aritmetico della superficie.

Summary. — Two integers, projective characters of a given algebraic surface are introduced. Their difference is always divisible by 48 and the quotient gives the birational invariant $p_a + 1$, where p_a is the arithmetical gender of the surface.

Su un problema ai limiti con condizioni al contorno dipendenti dal parametro

Nota del dott. **Paolo de Lucia**, *presentata dal socio* **C. Miranda**

(Adunanza del dì 6 febbraio 1960)

A partire dalle classiche memorie di M. Mason [1]) e M. Picone [2]) numerose sono state le ricerche concernenti i problemi ai limiti per l'equazione differenziale lineare del secondo ordine

$$(*) \qquad \frac{d}{dx}\left[\vartheta(x)\frac{dy}{dx}\right] + [\lambda A(x) + B(x)]\, y = 0 .$$

Queste ricerche si riferiscono però in generale a problemi in cui le condizioni ai limiti non dipendono dal parametro λ; pochi invece sono i lavori dedicati al caso in cui le condizioni ai limiti dipendono da λ. Tra questi sono particolarmente da ricordare due memorie di D. Greco [3]) [4]), in cui si studia il problema che si ottiene associando alla (*), le condizioni ai limiti

$$(**) \qquad \begin{aligned} &(\alpha_1 \lambda + \alpha'_1)\, y(a,\lambda) + (\alpha_2 \lambda + \alpha'_2)\, y'(a,\lambda) = 0 \\ &(\beta_1 \lambda + \beta'_1)\, y(b,\lambda) + (\beta_2 \lambda + \beta'_2)\, y'(b,\lambda) = 0 . \end{aligned}$$

D. Greco ha studiato in modo sistematico la questione, sia direttamente, nella prima memoria, per quanto concerne l'esistenza e la distribuzione degli autovalori, sia traducendo il problema in una equazione integrale, nella seconda memoria, al fine di pervenire allo studio degli sviluppi in serie di autosoluzioni. Tutta la trattazione di D. Greco è però basata sull'ipotesi $A(x) > 0$.

---

[1]) M. Mason. *On the boundary value problems of linear ordinary differential equations of second order.* Transactions of the American Mathematical Society, 7 (1906). 337-369.

[2]) M. Picone. *Sui valori eccezionali di un parametro da cui dipende un'equazione differenziale lineare ordinaria del secondo ordine.* Annali Scuola Norm. Sup. di Pisa, vol. XI.

[3]) D. Greco. *Su un problema ai limiti per un'equazione differenziale lineare ordinaria del secondo ordine.* Giornale di Matematica di Battaglini, s. IV, 78 (1949).

[4]) D. Greco. *Gli sviluppi in serie di autosoluzioni in un problema ai limiti relativo ad un'equazione differenziale lineare ordinaria del secondo ordine.* Giornale di Matematiche di Battaglini, s. IV, 79 (1949).

In questa nota ho ripreso lo studio della (*) con le condizioni (**), considerando la funzione $A(x)$ di segno variabile ed ho dimostrato l'esistenza di un sistema di autovalori, studiando altresì la loro distribuzione. Il metodo seguito è analogo a quello di D. Greco, ma per superare le difficoltà provenienti dalle nuove ipotesi relative alla funzione $A(x)$ ho dovuto adattare opportunamente alcuni procedimenti utilizzati da M. Picone per lo studio, in condizioni analoghe, del caso in cui le condizioni ai limiti non dipendono da λ.

1. Posizione del problema. Consideriamo l'equazione:

$$\frac{d}{dx}\left[\vartheta(x)\frac{dy}{dx}\right] + [\lambda A(x) + B(x)]\, y = 0, \tag{1}$$

ove $\vartheta(x)$, $A(x)$ e $B(x)$ sono funzioni definite e continue nell'intervallo (a, b); inoltre $A(x)$ è di segno variabile in (a, b) mentre $B(x)$ e $\vartheta(x)$ soddisfano alle relazioni

$$B(x) < 0 \qquad \vartheta(x) > 0\,, \tag{2}$$

e ricerchiamo quei valori di λ in corrispondenza dei quali esistano soluzioni della (1) che soddisfano alle condizioni

$$(\alpha_1 \lambda + \alpha'_1)\, y(a,\lambda) + (\alpha\lambda_2 + \alpha'_2)\, y'(a,\lambda) = 0 \tag{3_1}$$

$$(\beta_1 \lambda + \beta'_1)\, y(b,\lambda) + (\beta_2\lambda + \beta'_2)\, y'(b,\lambda) = 0\,. \tag{3_2}$$

Le α_i, α'_i, β_i e β'_i sono delle costanti reali che verificano le relazioni:

$$\alpha_1 \alpha_2 < 0 \qquad \alpha'_1 \alpha_2 (\alpha_1 \alpha'_2 - \alpha'_1 \alpha_2) > 0 \tag{4}$$

$$\beta_1 \beta_2 > 0 \qquad \beta'_1 \beta_2 (\beta_1 \beta'_2 - \beta'_1 \beta_2) > 0\,. \tag{5}$$

Nel seguito adotteremo le notazioni:

$$-\frac{\beta_1}{\beta_2} = p \quad ; \quad -\frac{\beta'_i}{\beta_i} = q_i \quad ; \quad -\frac{\beta_1\lambda + \beta'_1}{\beta_2\lambda + \beta'_2} = p\frac{\lambda - q_1}{\lambda - q_2} = g_1(\lambda)$$

$$-\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = p' \quad ; \quad -\frac{\alpha'_i}{\alpha_i} = q'_i \quad ; \quad -\frac{\alpha_1\lambda + \alpha'_1}{\alpha_2\lambda + \alpha'_2} = p'\frac{\lambda - q'_1}{\lambda - q'_2} = g_2(\lambda)\,,$$

osservando inoltre che per le (4) e le (5) risulta

$$p < 0 \;;\; q_1 q_2 > 0 \;; \qquad p' > 0 \;;\; q'_1 q'_2 > 0\,.$$

2. Alcune formule preliminari. Sia $y(x, \lambda)$ una soluzione della (1) fun-

zione intera di λ; indicando con λ' e λ'' due particolari valori di λ, si ha dalla (1):

$$(6) \qquad \lambda' \int_a^b A(x)\, y(x,\lambda')\, y(x,\lambda'')\, dx = -\Big[\vartheta(x)\, y(x,\lambda'')\, y'(x,\lambda')\Big]_a^b + \int_a^b \vartheta(x)\, y'(x,\lambda')\, y'(x,\lambda'')\, dx - \int_a^b B(x)\, y(x,\lambda')\, y(x,\lambda'')\, dx$$

che per $\lambda' = \lambda'' = \lambda$ diventa [5]):

$$(7) \qquad \lambda \int_a^b A(x)\, y^2(x,\lambda)\, dx = -\Big[\vartheta(x)\, y(x,\lambda)\, y'(x,\lambda)\Big]_a^b + \int_a^b \vartheta(x)\, y'^2(x,\lambda)\, dx - \int_a^b B(x)\, y^2(x,\lambda)\, dx.$$

Sottraendo dalla (6) l'analoga relazione che si ottiene scambiando λ' con λ'', si ottiene:

$$(8) \qquad (\lambda''-\lambda') \int_a^b A(x)\, y(x,\lambda')\, y(x,\lambda'')\, dx = \Big[\vartheta(x)\Big(y(x,\lambda'')\, y'(x,\lambda') - y(x,\lambda')\, y'(x,\lambda'')\Big)\Big]_a^b.$$

Posto nella (8) $\lambda'' = \lambda' + \varepsilon$, sviluppiamo $y(x, \lambda'')$ e $y'(x, \lambda'')$ in serie di Taylor; dividendo per ε e passando al limite per $\varepsilon \to 0$ si giunge alla relazione:

$$(9) \qquad \int_a^b A(x)\, y^2(x,\lambda')\, dx = \Big\{\Big[\vartheta(x)\Big(\frac{\partial}{\partial x} y(x,\lambda)\, \frac{\partial}{\partial \lambda} y(x,\lambda) - y(x,\lambda)\, \frac{\partial^2}{\partial x\, \partial \lambda} y(x,\lambda)\Big)\Big]_a^b\Big\}_{\lambda=\lambda'}.$$

È inoltre utile osservare che, se $y(x, \lambda)$ è una soluzione della (1), corrispondente ad un valore reale del parametro, la quantità

$$(10) \qquad \Delta(\lambda) = \int_a^b \vartheta(x)\, y'^2(x,\lambda)\, dx - \int_a^b B(x)\, y^2(x,\lambda)\, dx$$

è maggiore di zero qualunque sia λ, se $y(x, \lambda)$ non è identicamente nulla.

---

[5]) Picone. Loc. cit., pag. 12 e segg.

3. Proprietà degli autovalori. Le relazioni stabilite ci permettono di dimostrare che gli autovalori del problema sono reali. Infatti se $\mu = \mu' + i\,\mu''$ è un autovalore complesso e $y(x, \mu)$ l'autofunzione corrispondente, anche $\bar{\mu} = \mu' - i\,\mu''$ è un autovalore e $y(x, \bar{\mu}) = \bar{y}(x, \mu)$ è l'autofunzione corrispondente.

Dalla (6), posto $\lambda' = \mu' + i\,\mu''$ e $\lambda'' = \mu' - i\,\mu''$ si ha:

$$(11)\qquad \int_a^b A(x) \mid y(x,\mu) \mid^2 dx = \frac{1}{\mu}\left\{\int_a^b \vartheta(x) \mid y'(x,\mu) \mid^2 dx - \int_a^b B(x) \mid y(x,\mu) \mid^2 dx - \left|\vartheta(x)\,\bar{y}(x,\mu)\,y'(x,\mu)\right|_a^b\right\}$$

e posto invece $\lambda' = \mu' - i\,\mu''$ e $\lambda'' = \mu' + i\,\mu''$:

$$(12)\qquad \int_a^b A(x) \mid y(x,\mu) \mid^2 dx = \frac{1}{\bar{\mu}}\left\{\int_a^b \vartheta(x) \mid y'(x,\mu) \mid^2 dx - \int_a^b B(x) \mid y(x,\mu) \mid^2 dx - \left[\vartheta(x)\,y(x,\mu)\,y'(x,\mu)\right]_a^b\right\}.$$

Sottraendo la (11) dalla (12), con facili calcoli si trova:

$$(13)\qquad \left\{\int_a^b \vartheta(x) \mid y'(x,\mu) \mid^2 dx - \int_a^b B(x) \mid y(x,\mu) \mid^2 dx\right\}\frac{\bar{\mu}-\mu}{\mid \mu \mid^2} = \frac{\vartheta(a) \mid y(a,\mu) \mid^2 (\bar{\mu}-\mu)}{\mid \mu(\alpha_2\mu + \alpha'_2) \mid^2} K_1(\mu) - \frac{\vartheta(b) \mid y(b,\mu) \mid^2 (\bar{\mu}-\mu)}{\mid \mu(\beta_2\mu + \beta'_2) \mid^2} K_2(\mu),$$

avendo posto

$$K_1(\mu) = \alpha_1\alpha_2\,\mu\bar{\mu} + \alpha'_1\alpha_2(\mu + \bar{\mu}) + \alpha'_1\alpha'_2$$
$$K_2(\mu) = \beta_1\beta_2\,\mu\bar{\mu} + \beta'_1\beta_2(\mu + \bar{\mu}) + \beta'_1\beta'_2,$$

la (13) è assurda a meno che non sia $y(x, \mu) = \bar{y}(x, \mu) = 0$, risultando per le (4) e (5)

$$K_1(\mu) < 0 \qquad\qquad K_2(\mu) > 0\ .$$

Indichiamo con $y(x, \lambda)$ una soluzione della (1) che soddisfa alla (3_1) qualunque sia λ, per precisare quella che verifica le condizioni iniziali

$$y(a, \lambda) = \alpha_2\lambda + \alpha'_2 \qquad\qquad y'(a, \lambda) = -(\alpha_1\lambda + \alpha'_1),$$

e facciamo vedere che gli zeri della funzione

$$F_b(\lambda) = (\beta_1 \lambda + \beta'_1)\, y(b, \lambda) + (\beta_2 \lambda + \beta'_2)\, y'(b, \lambda),$$

sono semplici. È evidente che tali zeri sono tutti e soli gli autovalori del problema.

Sia invero λ uno zero di $F_b(\lambda)$ diverso da q_1 e da q_2, esso è allora anche uno zero, dello stesso ordine, della funzione

$$z(\lambda) = -1 + \frac{f(\lambda)}{g_1(\lambda)},$$

avendo posto

$$f(\lambda) = \frac{y'(b, \lambda)}{y(b, \lambda)}.$$

Dalla (7) e dalla (9) si ha:

$$\left[\frac{dz}{d\lambda}\right]_{\lambda=\bar{\lambda}} = -\frac{1}{\bar{\lambda}\, g_1(\bar{\lambda})} \left\{ \frac{\beta_1 \beta_2 \bar{\lambda}^2 + 2\beta'_1 \beta_2 \bar{\lambda} + \beta'_1 \beta'_2}{(\beta_2 \bar{\lambda} + \beta'_2)^2} + \frac{\Phi(\lambda)}{\vartheta(b)\, y^2(b, \lambda)} \right\}$$

ove

$$\Phi(\bar{\lambda}) = \Delta(\bar{\lambda}) - \vartheta(a)\,(\alpha_1 \alpha_2 \bar{\lambda}^2 + 2\alpha_1' \alpha_2 \bar{\lambda} + \alpha'_1 \alpha'_2).$$

Poichè dalla (4) si ha $\Phi(\bar{\lambda}) > 0$, risulta:

$$\left[\frac{dz}{d\lambda}\right]_{\lambda=\bar{\lambda}} \neq 0$$

e quindi $\bar{\lambda}$ è uno zero del primo ordine di $F_b(\lambda)$.

Se è $\bar{\lambda} = q_1$ riesce:

$$\left[\frac{d}{d\lambda} F_b(\lambda)\right]_{\lambda=q_1} = \beta_1\, y(b, q_1) + (\beta_2 q_1 + \beta'_2)\left[\frac{d}{d\lambda} y'(b, \lambda)\right]_{\lambda=q_1}.$$

D'altra parte β_1 e $\beta_2 q_1 + \beta'_2$ hanno segno opposto se q_1 è positivo, lo stesso segno se q_1 è negativo e poichè dalla (9) si ha:

$$\left[y(b, \lambda) \frac{d}{d\lambda} y'(b, \lambda)\right]_{\lambda=q_1} = -\frac{1}{q_1 \vartheta(b)} \Phi(q_1),$$

il primo membro ha segno opposto a quello di q_1. Da ciò segue

$$\frac{d}{d\lambda}\left[F_b(\lambda)\right]_{\lambda=q_1} \neq 0$$

e quindi $F_b(\lambda)$ ha in q_1 uno zero del primo ordine.

Analogamente se è $\bar{\lambda} = q_2$, poichè β_2 e $\beta_1 q_2 + \beta'_1$ hanno lo stesso segno se q_2 è positivo, segno opposto se q_2 è negativo e, d'altra parte risulta:

$$\left[y'(b, \lambda) \frac{d}{d\lambda} y(b, \lambda) \right]_{\lambda = q_2} = \frac{1}{q_2 \vartheta(b)} \Phi(q_2) ,$$

si vede che è

$$\left[\frac{d}{d\lambda} F_b(\lambda) \right]_{\lambda = q_2} \neq 0.$$

Quindi $F_b(\lambda)$ ha in q_2 uno zero del primo ordine.

Nello stesso modo si dimostra che, se $y(x, \lambda)$ è un integrale della (1) che soddisfa alla (3_2) qualunque sia λ, gli zeri della funzione

$$F_a(\lambda) = (\alpha_1 \lambda + \alpha'_1) y(a, \lambda) + (\alpha_2 \lambda + \alpha'_2) y'(a, \lambda) ,$$

che sono gli stessi della funzione $F_b(\lambda)$, sono semplici.

4. Posizione di alcuni problemi ausiliari. È ora vantaggioso per la risoluzione del problema lo studio preliminare di alcuni casi particolari in cui alle (3) si sostituiscono rispettivamente le condizioni ai limiti:

$$\text{(I)} \quad \begin{cases} y(a, \lambda) = 0 \\ (\beta_1 \lambda + \beta'_1) y(b, \lambda) + (\beta_2 \lambda + \beta'_2) y'(b, \lambda) = 0 \end{cases}$$

$$\text{(II)} \quad \begin{cases} y'(a, \lambda) = 0 \\ (\beta_1 \lambda + \beta'_1) y(b, \lambda) + (\beta_2 \lambda + \beta'_2) y'(b, \lambda) = 0 \end{cases}$$

$$\text{(III)} \quad \begin{cases} (\alpha_1 \lambda + \alpha'_1) y(a, \lambda) + (\alpha_2 \lambda + \alpha'_2) y'(a, \lambda) = 0 \\ y(b, \lambda) = 0 \end{cases}$$

$$\text{(IV)} \quad \begin{cases} (\alpha_1 \lambda + \alpha'_1) y(a, \lambda) + (\alpha_2 \lambda + \alpha'_2) y'(a, \lambda) = 0 \\ y'(b, \lambda) = 0 \end{cases}$$

I problemi che si ottengono associando alla (1) le condizioni ai limiti (I), (II), (III) e (IV) saranno indicati nel seguito rispettivamente con *problema I, II, III e IV*, mentre quello che si ottiene associando alla (1) le condizioni (3) sarà indicato con *problema V* [6]).

---

[6]) La dimostrazione della realtà degli autovalori dei problemi I, II, III e IV è analoga a quella del problema V.

5. Problema I. Sia $y(x, \lambda)$ un integrale della (1), soddisfacente alle condizioni:

$$y(a, \lambda) = 0 \qquad y'(a, \lambda) = 1 \tag{14}$$

in questo caso la (7) e la (9) diventano rispettivamente:

$$\lambda \int_a^b A(x)\, y^2(x, \lambda)\, dx = -\vartheta(b)\, y(b, \lambda)\, y'(b, \lambda) + \int_a^b \vartheta(x)\, y'^2(x, \lambda)\, dx - \int_a^b B(x)\, y^2(x, \lambda)\, dx \tag{15}$$

$$\int_a^b A(x)\, y^2(x, \lambda')\, dx = \vartheta(b) \left| \frac{\partial}{\partial x} y(x, \lambda) \frac{\partial}{\partial \lambda} y(x, \lambda) - y(x, \lambda) \frac{\partial^2}{\partial x\, \partial \lambda} y(x, \lambda) \right|_{\substack{x=b \\ \lambda=\lambda'}} . \tag{16}$$

Siano [7]:

$$\ldots, k_{-n}, \ldots\ldots, k_{-1}, k_{-0}, k_0, k_1, \ldots\ldots, k_n, \ldots \tag{17}$$

$$\ldots, h_{-n}, \ldots\ldots, h_{-1}, h_{-0}, h_0, h_1, \ldots\ldots, h_n, \ldots \tag{18}$$

le successioni crescenti da $-\infty$ a $+\infty$ costituite rispettivamente da tutti i valori di λ per cui risulta

$$y(b, \lambda) = 0 \qquad y'(b, \lambda) = 0 .$$

Lo zero non fa parte nè della prima nè della seconda successione e inoltre sussistono le diseguaglianze

$$k_{-i} < 0 \qquad k_i > 0$$

$$h_{-i} < 0 \qquad h_i > 0$$

$$h_{-i-1} < k_{-i} < h_{-i} \qquad h_i < k_i < h_{i+1} \qquad \text{per } i = 0, 1 \ldots$$

D'altronde poichè è

$$y'(a, 0) > 0$$

---

[7] Picone. Loc. cit.

per le proprietà dell'equazione [8]):

$$(19) \qquad \frac{d}{dx}\left[\vartheta(x)\frac{dy}{dx}\right] + B(x)\, y = 0$$

risulta:

$$y'(b, 0)\; y(b, 0) > 0 .$$

Le successioni (17) e (18) danno tutti gli zeri della funzione $y(b, \lambda)\, y'(b, \lambda)$ la quale cambia di segno nell'annullarsi; considerando quindi la funzione

$$f_1(\lambda) = \frac{y'(b, \lambda)}{y(b, \lambda)}$$

possiamo affermare che è

$f_1(\lambda) > 0$ per $h_{-0} < \lambda < h_0 \; ; \; k_n < \lambda < h_{n+1} \; ; \; h_{-n-1} < \lambda < k_{-n}$

$f_1(\lambda) < 0$ per $h_n < \lambda < k_n \; ; \; k_{-n} < \lambda < h_{-n}$

$\lim_{\lambda \to h_n} f_1(\lambda) = 0$ $\qquad$ $\lim_{\lambda \to k_n \pm 0} f_1(\lambda) = \pm \infty$

$\lim_{\lambda \to h_{-n}} f_1(\lambda) = 0$ $\qquad$ $\lim_{\lambda \to k_{-n} \pm 0} f_1(\lambda) = \mp \infty$

Inoltre per le (15) e (16) si ha:

$$\frac{df_1}{d\lambda} = -\frac{1}{\vartheta(b)\, y^2(b, \lambda)} \int_a^b A(x)\, y^2(x, \lambda)\, dx$$

ossia

$$\frac{df_1}{d\lambda} = -\frac{1}{\lambda\, \vartheta(b)\, y^2(b, \lambda)} \left[-\vartheta(b)\, y(b, \lambda)\, y'(b, \lambda) + \Delta(\lambda) \right],$$

quindi, essendo $y(b, \lambda)\, y'(b, \lambda)$ negativa in (h_n, k_n) e (k_{-n}, h_{-n}), $f_1(\lambda)$ è crescente in (k_{-n}, h_{-n}) e decrescente in (h_n, k_n).

Osserviamo ancora che gli zeri della funzione

$$m_1(\lambda) = f_1(\lambda) - g_1(\lambda)$$

danno tutti gli autovalori del problema I non coincidenti con punti di infinito di $f_1(\lambda)$ e $g_1(\lambda)$.

---

[8]) Picone. Loc. cit., pag. 17

Ciò premesso vogliamo dimostrare il seguente

Teorema I. *Se due autovalori consecutivi del problema I non sono punti di zero o di discontinuità delle funzioni* $f_1(\lambda)$ *e* $g_1(\lambda)$, *fra essi cade necessariamente uno di tali punti.*

Siano λ' e λ'' due zeri consecutivi di $m(\lambda)$ e siano esterni all'intervallo (λ', λ'') tutti i punti h_{-i}, h_i, k_{-i}, k_i, q_1 e q_2. La funzione

$$z_1(\lambda) = \frac{m_1(\lambda)}{g_1(\lambda)} = -1 + \frac{f_1(\lambda)}{g_1(\lambda)}$$

continua e derivabile in tutto l'intervallo, si annulla agli estremi, ma la sua derivata

$$(20)\quad \frac{dz_1}{d\lambda} = -\frac{1}{\lambda\, g_1^2(\lambda)}\left[\frac{\beta_1\beta_2\lambda^2+2\beta'_1\beta_2\lambda+\beta'_1\beta'_2}{(\beta_2\lambda+\beta'_2)^2} f_1(\lambda) + \frac{\Delta(\lambda)}{\vartheta(b)\, y^2(b,\lambda)} g_1(\lambda)\right]$$

è, per le (5) e per essere in (λ', λ'')

$$f_1(\lambda)\, g_1(\lambda) > 0$$

diversa da zero in tutto l'intervallo, il che è assurdo.

Si prova l'esistenza degli autovalori per il problema I, dimostrando il

Teorema II. *Se è* $k_n < q_2 \leqslant k_{n+1}$ $[k_{-n-1} \leqslant q_2 < k_{-n}]$ *in ogni intervallo* (k_i, k_{i+1}) $[(k_{-i-1}, k_{-i})]$, *con* $i \neq n$, *e in ogni intervallo* (k_{-i-1}, k_{-i}) $[(k_i, k_{i+1})]$ *esiste uno e un solo autovalore del problema I e la corrispondente autofunzione si annulla, oltre che in* a, $i+1$ *volte nell'interno di* (a, b). *Nell'intervallo* (k_n, k_{n-1}) $[(k_{n-1}, k_{-n})]$ *ne esistono due e le corrispondenti autofunzioni si annullano, oltre che in* a, $n+1$ *volte nell'interno di* (a, b). *Infine nell'intervallo* (k_{-o}, k_o) *esistono due autovalori di segno opposto e le corrispondenti autofunzioni sono diverse da zero nell'interno di* (a, b).

Se è $k_{-o} \leqslant q_2 \leqslant k_o$, *in ogni intervallo* (k_{-i-1}, k_{-i}) *e* (k_i, k_{i+1}) *esiste un solo autovalore, la corrispondente autofunzione annullandosi, oltre che in* a, $i+1$ *volte nell'interno di* (a, b), *mentre nell'intervallo* (k_{-o}, k_o) *ne esistono tre, due dei quali hanno lo stesso segno di* q_2, *e le autofunzioni corrispondenti sono sempre diverse da zero nell'interno di* (a, b).

Consideriamo invero la funzione $g_1(\lambda)$ introdotta alla fine del numero 1: essa è positiva nell'interno dell'intervallo (q_1, q_2), negativa all'esterno, ed è

$$\lim_{\lambda \to q_1} g_1(\lambda) = 0\,.$$

Supponiamo $g_1(\lambda)$ crescente [9]; ne segue $\beta_1\beta'_2 - \beta'_1\beta_2 < 0$ e, per le (5), $q_2 > q_1 > 0$, e inoltre

$$\lim_{\lambda \to q_2 \pm 0} g_1(\lambda) = \mp\infty\,.$$

---

[9]) È ovvio che $g_1(\lambda)$ è crescente o decrescente.

Sia $k_n < q_2 \leqslant k_{n+1}$; se (k_i , k_{i+1}) è un intervallo che non ha punti in comune con (q_1 , q_2), $m_1(\lambda)$ non può avere zeri in (k_i , h_{i+1}).[10]) giacchè $f_1(\lambda)$ e $g_1(\lambda)$ hanno segno opposto, ma ne esiste uno in (h_{i+1} , k_{i+1}) ove $g_1(\lambda)$ è negativa e $f_1(\lambda)$ varia fra $-\infty$ e 0. Se (k_i , k_{i+1}) è un intervallo interno a (q_1 , q_2), $m_1(\lambda)$ non può annullarsi in (h_{i+1} , k_{i+1}) ove $g_1(\lambda)$ e $f_1(\lambda)$ hanno segno opposto, si annulla invece in (k_i , h_{i+1}) ove $g_1(\lambda)$ è positiva e $f_1(\lambda)$ varia fra 0 e $+\infty$.

Se è $k_l \leqslant q_1 \leqslant k_{l+1}$, con $l \neq n$, q_1 può essere maggiore, minore o eguale a h_{l+1}. Nel primo caso non esistono zeri in (k_l , h_{l+1}) e (q_1 , k_{l+1}) ove $f_1(\lambda)$ e $g_1(\lambda)$ hanno segno opposto, mentre esiste uno zero in (h_{l+1} , q_1) ove $f_1(\lambda)$ e $g_1(\lambda)$ sono negative e variano rispettivamente fra 0 e $f_1(q_1)$ e fra $g_1(h_{l+1})$ e 0. Analoghe considerazioni per il caso q_1 minore di h_{l+1} fanno concludere che non esistono zeri negli intervalli (k_l , q_1) e (h_{l+1} , k_{l+1}) e che ne esiste uno in (q_1 , h_{l+1}). Se infine è q_1 eguale ad h_{l+1}, q_1 è uno zero di $m_1(\lambda)$ poichè vi si annullano $f_1(\lambda)$ e $g_1(\lambda)$; negli altri punti dell'intervallo, $f_1(\lambda)$ e $g_1(\lambda)$ hanno segno opposto e non vi sono quindi zeri di $m_1(\lambda)$.

Passiamo ora a dimostrare che nell'intervallo (k_n , k_{n+1}) vi sono due autovalori. Supponiamo, in primo luogo, che q_1 sia esterno a (k_n , k_{n+1}); se è $q_2 \leqslant h_{n+1}$ esiste uno zero in (k_n , q_2) e un altro zero in (h_{n+1} , k_{n+1}). Infatti nel primo intervallo $f_1(\lambda)$ varia fra $+\infty$ e $f_1(q_2)$ e $g_1(\lambda)$ fra $g_1(k_n)$ e $+\infty$, nel secondo $f_1(\lambda)$ varia fra 0 e $-\infty$ e $g_1(\lambda)$ è negativa. In (q_2 , h_{n+1}) invece non possono esistere zeri, $f_1(\lambda)$ e $g_1(\lambda)$ avendo segno opposto. Se poi è $h_{n+1} < q_2 < k_{n+1}$, si dimostra in modo analogo l'esistenza di uno zero negli intervalli (k_n , h_{n+1}) e (q_2 , k_{n+1}) e l'assenza di zeri in (h_{n+1} , q_2). Se infine è $q_2 = k_{n+1}$, in (k_n , k_{n+1}) e (k_{n+1} , k_{n+2}) esiste uno zero di $m_1(\lambda)$; d'altra parte per $\lambda = q_2 = k_{n+1}$ le condizioni (I) diventano:

$$y(a , \lambda) = 0$$
$$y(b , \lambda) = 0$$

e sono evidentemente soddisfatte, per cui q_2 è un autovalore del problema.

Se poi q_1 è interno all'intervallo (k_n , k_{n+1}) è ancora possibile, con ragionamenti analoghi, dimostrare l'esistenza di due autovalori che si trovano ambedue in (h_{n+1} , k_{n+1}) se è $h_{n+1} \leqslant q_1$, uno in (k_n , h_{n+1}) e l'altro in (h_{n+1} , k_{n+1}) se è $q_1 < h_{n+1}$.

Per ogni intervallo (k_{-i-1} , k_{-i}) [11]), non esistono zeri di $m_1(\lambda)$ in (h_{-i-1} , k_{-i}) ove $f_1(\lambda)$ e $g_1(\lambda)$ hanno segno opposto, ne esiste uno in (k_{-i-1} , h_{-i-1}) ove $g_1(\lambda)$ è negativa e $f_1(\lambda)$ varia fra $-\infty$ e 0.

Infine nell'intervallo (k_{-o} , k_o) $m_1(\lambda)$ ha due zeri. Infatti, se q_1 è esterno ad esso, in ciascuno degli intervalli (k_{-o} , h_{-o}), (h_o , k_o) esiste uno zero, $f_1(\lambda)$

---

[10]) Si ricordi che $k_i < h_{i+1} < k_{i+1}$.

[11]) Si ricordi che $k_{-i-1} < h_{-i-1} < k_{-i}$.

variando fra $-\infty$ e 0 e $g_1(\lambda)$ essendo negativa; in (h_{-o}, h_o) non possono invece esservi zeri, $g_1(\lambda)$ e $f_1(\lambda)$ avendo segno opposto. Se invece q_1 appartiene a (k_{-o}, k_o) è facile vedere che in (k_{-o}, h_{-o}) esiste uno zero di $m_1(\lambda)$, in $(h_{-o}, 0)$ non esistono zeri e infine in $(0, k_o)$ esiste uno zero che è maggiore, minore o eguale a h_o secondo che q_1 è maggiore, minore, o eguale a h_o.

Per quanto riguarda gli zeri delle autofunzioni nell'intervallo (a, b), indicando con μ_{i+1} l'autovalore che esiste nell intervallo (k_i, k_{i+1}), $i \neq n$, con μ_{-i-1} l'autovalore che esiste in (k_{-i-1}, k_{-i}), con μ_{n+1} e μ^*, $\mu_{n+1} < q_2 \leqslant \mu^*$, quelli che esistono in (k_n, k_{n+1}) e con μ_{-o} e μ_o quelli che esistono in (k_{-o}, k_o), si osserva [12]) che le autofunzioni $y(x, \mu_{i+1})$ e $y(x, \mu_{-i-1})$ si annullano $i+1$ volte nell'interno di (a, b), mentre $y(x, \mu^*)$, se è $q_2 \neq k_{n+1}$, si annulla $n+1$ volte nell'interno di (a, b), se invece è $q_2 = k_{n+1}$, si annulla agli estremi dell'intervallo e $n+1$ volte nell'interno. Infine le autofunzioni $y(x, \mu_{-o})$ e $y(x, \mu_o)$ sono diverse da zero nell'interno di (a, b).

Nel caso che sia $0 < q_1 < q_2 \leqslant k_o$, valgono ancora i ragionamenti precedenti in ogni intervallo (k_{-i-1}, k_{-i}) e (k_i, k_{i+1}). Per quanto riguarda l'intervallo (k_{-o}, k_o) si dimostra facilmente l'esistenza di un autovalore negativo in (k_{-o}, h_{-o}) e di due autovalori positivi uno dei quali cade in (h_o, k_o) e l'altro è maggiore, minore o eguale a h_o secondo che q_1 è maggiore, minore o eguale a h_o.

È evidente che il numero di zeri di $y(x, \mu_i)$ e $y(x, \mu_{-i})$ è lo stesso che nel caso precedente, mentre $y(x, \mu^*)$ si annulla solo in a se è $q_2 \neq k_o$, in a e in b se è $q_2 = k_o$.

Il teorema è così completamente dimostrato, perchè ragionamenti analoghi possono farsi se $g_1(\lambda)$ è decrescente.

Inoltre è utile osservare che, se $y(x, \lambda)$ è una soluzione della (1) che soddisfa alla prima delle (I) gli autovalori del problema I sono dati dagli zeri della funzione

$$G_b(\lambda) = (\beta_1 \lambda + \beta'_1)\, y(b, \lambda) + (\beta_2 \lambda + \beta'_2)\, y'(b, \lambda)$$

e che tali zeri sono semplici. Viceversa se $y(x, \lambda)$ è una soluzione della (1) che soddisfa alla seconda delle (I) gli autovalori del problema sono dati dagli zeri della funzione

$$G_a(\lambda) = y(a, \lambda)$$

che sono gli stessi di $G_b(\lambda)$, e tali zeri sono semplici. A ciò si perviene ragionando come per il problema V.

---

[12]) Picone. Loc. cit., pag. 32.

6. Problema II. Vogliamo dimostrare il seguente

Teorema III. *Se è* $\mu_n < \mu^* < \mu_{n+1}$ $[\mu_{-n-1} < \mu^* < \mu_{-n}]$, *in ogni intervallo* (μ_i, μ_{i+1}) $[(\mu_{-i-1}, \mu_{-i})]$, *con* $i \neq n$, *e* (μ_{-i-1}, μ_{-i}) $[(\mu_i, \mu_{i+1})]$ *esiste uno e un solo autovalore del problema II e le corrispondenti autofunzioni si annullano i volte almeno e* $i+2$ *volte al più nell'interno di* (a, b). *Nell'intervallo* (μ_n, μ_{n+1}) $[(\mu_{-n-1}, \mu_{-n})]$ *vi sono due autovalori e le corrispondenti autofunzioni hanno n zeri almeno e* $n+2$ *zeri al più nell'interno di* (a, b). *Infine nell'intervallo* (μ_{-o}, μ_o) *vi sono due autovalori di segno opposto e le autofunzioni corrispondenti hanno al più uno zero nell'interno di* (a, b).

Sia $y(x, \lambda)$ una soluzione della (1) che soddisfa alla (3_2), poniamo per esempio:

$$y(b, \lambda) = \beta_2 \lambda + \beta'_2 \qquad y'(b, \lambda) = -(\beta_1 \lambda + \beta'_1)$$

Supponiamo che sia $\beta_1 > 0$ e $g_1(\lambda)$ crescente [13]: per valori di λ minori di q_1 la $y(x, \lambda)$ risulta negativa e crescente in b, per valori di λ maggiori di q_2 positiva e decrescente, infine per valori di λ interni all'intervallo (q_1, q_2) negativa e decrescente.

Consideriamo allora l'autofunzione $y(x, \mu_{-i})$: poichè è negativa e crescente in b, ricordando che essa si annulla oltre che in a, i volte in (a, b), si deduce che:

$$(-1)^i y'(a, \mu_{-i}) < 0\,, \tag{21}$$

da cui segue che in ogni intervallo (μ_{-k-1}, μ_{-k}) esiste almeno uno zero di $y'(a, \lambda)$.

Analogamente l'autofunzione $y(x, \mu_i)$, con $\mu_i < q_1$, è negativa e crescente in b, e poichè si annulla, oltre che in a, i volte in (a, b), soddisferà alla relazione

$$(-1)^i y'(a, \mu_i) < 0\,. \tag{22}$$

Se quindi μ_k e μ_{k+1} sono due autovalori consecutivi del problema I, ambedue minori di q_1, segue dalla (22) che $y'(a, \lambda)$ si annulla almeno una volta nell'intervallo (μ_k, μ_{k+1}).

Analogamente, se μ_i è interno all'intervallo (q_1, q_2), $y(x, \mu_i)$ è negativa e decrescente in b, e se μ_i è maggiore di q_2, $y(x, \mu_i)$ è positiva e decrescente in b: se ne deduce che $y(x, \mu_i)$ soddisfa rispettivamente alle relazioni

$$(-1)^i y'(a, \mu_i) < 0 \tag{23}$$

$$(-1)^i y'(a, \mu_i) > 0\,. \tag{24}$$

---

[13] Si perviene agli stessi risultati, con analoghi ragionamenti, se si suppone $\beta_1 < 0$, oppure $g_1(\lambda)$ decrescente e β_1 maggiore o minore di zero.

Quindi se μ_k e μ_{k+1} sono due autovalori consecutivi del problema I, ambedue interni all'intervallo (q_1, q_2) o ambedue maggiori di q_2, nel primo caso dalla (23) e nel secondo dalla (24) si deduce che nell'intervallo (μ_k, μ_{k+1}) cade almeno uno zero di $y'(a, \lambda)$.

Se è $\mu_m < q_1 < \mu_{m+1}$ e q_2 è esterno all'intervallo (μ_m, μ_{m+1}) dalla (22) e dalla (23) si ricava che $y'(a, \lambda)$ assume valori di segno opposto in μ_m e μ_{m+1} e quindi si annulla almeno una volta in (μ_m, μ_{m+1}). In modo analogo se è $q_1 = \mu_{m+1}$ si vede, tenendo conto delle (22) e (23) e osservando che $y(x, q_1)$ soddisfa alla relazione

$$(-1)^{m+1} y'(a, q_1) < 0$$

che $y'(a, \lambda)$ si annulla almeno una volta in ciascuno degli intervalli (μ_m, μ_{m+1}), (μ_{m+1}, μ_{m+2}).

Se poi è $\mu_n < q_2 \leqslant \mu^* < \mu_{n+1}$, $n \neq m$, poichè $y(x, \mu^*)$ si annulla, oltre che in a, n volte nell'interno di (a, b), si ha

$$(-1)^n y'(a, \mu^*) > 0$$

e quindi, tenendo conto delle (23) e (24) si ha che $y'(a, \lambda)$ ha almeno uno zero in ciascuno degli intervalli (μ_n, μ^*), (μ^*, μ_{n+1}). Ad un analogo risultato si perviene se è $\mu_n \leqslant q_1 < q_2 \leqslant \mu^* < \mu_{n+1}$.

Infine poichè è

$$y'(a, \mu_{-0}) < 0 \qquad\qquad y'(a, \mu_0) < 0$$

e d'altra parte, per le proprietà dell'equazione (19), è

$$y'(a, 0) > 0 ,$$

ne segue l'esistenza di almeno uno zero di $y'(a, \lambda)$ in ciascuno degli intervalli $(\mu_{-o}, 0)$, $(0, \mu_o)$.

Ma se λ' è un autovalore del problema II, dalla (7) e dalla (9) si ricava:

$$\left[\frac{\partial}{\partial\lambda} y'(a, \lambda)\right]_{\lambda=\lambda'} = \frac{1}{\lambda' \vartheta(a)\, y(a, \lambda')} \left[\Delta(\lambda') - \vartheta(b)\, \Theta(\lambda')\right] \tag{25}$$

ove

$$\Theta(\lambda') = -(\beta_1 \beta_2 \lambda'^2 + 2\beta'_1 \beta_2 \lambda' + \beta'_1 \beta'_2) .$$

Ricordando le (5) si ha:

$$\Theta(\lambda') < 0 . \tag{26}$$

Poichè $y(a, \lambda)$ è di segno costante in ogni intervallo limitato da due successivi autovalori del problema I, dalle (25) e (26) segue che $y'(a, \lambda)$ è

sempre crescente o sempre decrescente in ogni autovalore del problema II compreso fra due successivi autovalori del problema I; quindi uno e un solo autovalore del problema II cade fra due successivi autovalori del problema I.

Resta ancora da determinare il numero di zeri delle autofunzioni nell'intervallo (a, b).

Ora, indicando con ν_{-i-1} l'autovalore del problema II che cade nell'intervallo (μ_{-i-1}, μ_{-i}) ed osservando che è

$$k_{-i-1} < \nu_{-i-1} < k_{-i+1} \qquad \text{per } i \neq 0$$
$$k_{-1} < \nu_{-1} < 0$$

ne segue che l'autofunzione $y(x, \nu_{-i-1})$ si annulla almeno i volte e $i+2$ volte al più nell'interno di (a, b) [14]).

Se poi si indica con ν_{i+1} l'autovalore del problema II che cade nell'intervallo (μ_i, μ_{i+1}), $i \neq n$, con ν_{n+1} e ν^* quelli che cadono in (μ_n, μ_{n+1}) e con ν_{-o} e ν_o quelli che cadono in (μ_{-o}, μ_o), si dimostra, in modo analogo, che l'autofunzione $y(x, \nu_{i+1})$ si annulla i volte almeno e i+2 volte al più nello interno di (a, b), che $y(x, \nu^*)$ ha n zeri almeno e $n+2$ zeri al massimo nell'interno di (a, b), annullandosi anche in b se è $\nu^* = q_2$, e infine che $y(x, \nu_{-o})$ e $y(x, \nu_o)$ hanno al più uno zero nell'interno di (a, b).

Il teorema è così completamente dimostrato.

Anche per il problema II si vede facilmente che, se $y(x, \lambda)$ è una soluzione della (1) che soddisfa alla prima delle (II), gli autovalori sono dati dagli zeri della funzione

$$H_b(\lambda) = (\beta_1 \lambda + \beta'_1)\, y(b, \lambda) + (\beta_2 \lambda + \beta'_2)\, y'(b, \lambda)$$

e tali zeri sono semplici. Se invece $y(x, \lambda)$ è una soluzione della (1) che soddisfa alla seconda delle (II), gli autovalori del problema sono dati dagli zeri della funzione

$$H_a(\lambda) = y(a, \lambda)$$

che sono gli stessi di $H_b(\lambda)$ e sono semplici.

7. Problema III. In modo analogo al problema I si risolve il problema III, considerando le funzioni:

$$g_2(\lambda) \qquad f_2(\lambda) = \frac{y'(a, \lambda)}{y(a, \lambda)},$$

ove $y(x, \lambda)$ è un integrale della (1) che si annulla in b.

---

[14]) Picone. Loc. cit., pag. 85.

Si dimostrano quindi i teoremi.

Teorema IV. *Se due autovalori del problema III non sono punti di zero o di discontinuità delle funzioni* $f_2(\lambda)$ *e* $g_2(\lambda)$, *fra essi cade necessariamente uno di tali punti.*

Teorema V. *Se è* $k_n < q'_2 \leqslant k_{n+1}$ $[k_{-n-1} \leqslant q'_2 < k_{-n}]$, *in ogni intervallo* (k_i, k_{i+1}) $[(k_{-i-1}, k_{-i})]$, *con* $i \neq n$, *e in ogni intervallo* (k_{-i-1}, k_{-i}) $[(k_i, k_{i+1})]$ *esiste uno e un solo autovalore, rispettivamente* σ_{i+1} *e* σ_{-i-1} $[\sigma_{-i-1}$ *e* $\sigma_{i+1}]$, *e la corrispondente autofunzione si annulla, oltre che in b,* $i+1$ *volte nell'interno di* (a, b). *Nell'intervallo* (k_n, k_{n+1}) $[(k_{n-1}, k_{-n})]$ *esistono due autovalori* σ_{n+1} *e* σ^* $[\sigma_{-n-1}$ *e* $\sigma^*]$, *e le corrispondenti autofunzioni si annullano, oltre che in b,* $n+1$ *volte nell'interno di* (a, b), *se è* $\sigma^* = q_2$, $y(x, \sigma^*)$ *si annulla anche in a. Infine nell'intervallo* (k_0, k_o) *esistono due autovalori di segno opposto* σ_0 *e* σ_o, *le autofunzioni corrispondenti essendo diverse da zero nell'interno di* (a, b).

Se è $k_{-1} \leqslant q'_2 \leqslant k_o$, *in ogni intervallo* (k_{-i-1}, k_{-i}) *e* (k_i, k_{i+1}) *esiste un solo autovalore, rispettivamente* σ_{-i-1} *e* σ_{i+1}, *la corrispondente autofunzione avendo oltre che in b,* $i+1$ *zeri nell'interno di* (a, b). *Infine nell'intervallo* (k_0, k_o) *esistono tre autovalori* σ_0, σ_o *e* σ^*, *due dei quali hanno lo stesso segno di* q'_2, *le autofunzioni corrispondenti essendo sempre diverse da zero nell'interno di* (a, b).

Gli autovalori e le autofunzioni del problema III godono ovviamente di proprietà analoghe a quelle degli autovalori e delle autofunzioni del problema I.

8. Problema IV. Risolto il problema III è poi possibile, con ragionamenti analoghi a quelli fatti per il problema II, risolvere il problema IV, dimostrando il

Teorema VI. *Se è* $\sigma_n < \sigma^* < \sigma_{n+1}$ $[\sigma_{-n-1} < \sigma^* < \sigma_{-n}]$ *in ogni intervallo* (σ_i, σ_{i+1}) $[(\sigma_{-i-1}, \sigma_{-i})]$, *con* $i \neq n$, *e* $(\sigma_{-i-1}, \sigma_{-i})$ $[(\sigma_i, \sigma_{i+1})]$ *esiste uno e un solo autovalore del problema IV, rispettivamente* τ_{i+1} *e* τ_{-i-1} $[\tau_{i-1}$ *e* $\tau_{i+1}]$ *e le corrispondenti autofunzioni si annullano i volte almeno e* $i+2$ *volte al più nell'interno di* (a, b). *Nell'intervallo* (σ_n, σ_{n+1}) $[(\sigma_{-n-1}, \sigma_{-n})]$ *vi sono due autovalori* τ_{n+1} $[\tau_{n-1}]$ *e* τ^* *e le autofunzioni corrispondenti hanno n zeri almeno e* $n+2$ *zeri al più nell'interno di* (a, b). *Infine nell'intervallo* (σ_o, σ_o) *vi sono due autovalori* τ_{-o} *e* τ_o, *di segno opposto, e le autofunzioni corrispondenti hanno al più uno zero nell'interno di* (a, b).

Gli autovalori e le autofunzioni del problema IV godono di proprietà analoghe a quelle degli autovalori e delle autofunzioni del problema II.

9. Problema V. Per risolvere il problema V basta considerare una funzione $y(x, \lambda)$ che soddisfa alla (3_1), ponendo per esempio:

$$y(a, \lambda) = \alpha_2 \lambda + \alpha'_2 \qquad y'(\alpha, \lambda) = -(\alpha_1 \lambda + \alpha'_1),$$

e osservare inoltre che gli autovalori del problema III e IV, tutti diversi da zero, danno rispettivamente tutti i punti di zero di $y(b, \lambda)$ e $y'(b, \lambda)$ e che posto

$$f(\lambda) = \frac{y'(b, \lambda)}{y(b, \lambda)}$$

gli zeri della funzione

$$m(\lambda) = f(\lambda) - g_1(\lambda)$$

danno tutti gli autovalori del problema V non coincidenti con punti di infinito di $f(\lambda)$ e $g_1(\lambda)$.

Le precedenti considerazioni permettono di fare ragionamenti simili a quelli fatti per la risoluzione del problema I, pervenendo ad analoghi risultati. È possibile quindi dimostrare il

Teorema VII. *Se due autovalori consecutivi del problema V non sono punti di zero o di discontinuità delle funzioni* $f(\lambda)$ *e* $g_1(\lambda)$, *fra essi cade necessariamente uno di tali punti.*

Fatta la posizione

$$z(\lambda) = \frac{m(\lambda)}{g_1(\lambda)} ,$$

la dimostrazione del teorema è analoga a quella del teorema I, se si osserva che sussiste la formola

$$(27) \qquad \frac{dz}{d\lambda} = -\frac{1}{\lambda\, g_1^2(\lambda)}\left[\frac{\beta_1\beta_2\lambda^2 + 2\beta'_1\beta_2\lambda + \beta'_1\beta'_2}{(\beta_2\lambda + \beta'_2)^2} f(\lambda) + \frac{\Gamma(\lambda)}{\vartheta(b)\, y^2(b,\lambda)} g_1(\lambda)\right] ,$$

ove

$$\Gamma(\lambda) = \Delta(\lambda) - \vartheta(\alpha)\left(\alpha_1\alpha_2\lambda^2 + 2\alpha'_1\alpha_2\lambda + \alpha'_1\alpha'_2\right) ,$$

e che per la (4) risulta $\Gamma(\lambda) > 0$.

Infine, analogamente al teorema II si dimostra il

Teorema VIII. *Se* q_2 *è esterno all'intervallo* (σ_{-o}, σ_o), *in ogni intervallo* (σ', σ'') *limitato da due autovalori consecutivi del problema III, distinto da* (σ_{-o}, σ_o) *e non contenente* q_2, *esiste un autovalore del problema V; nell'intervallo* (σ', σ''), *che contiene* q_2, *esistono due autovalori, e nell'intervallo* (σ_{-o}, σ_o) *esistono due autovalori di segno opposto.*

Se q_2 *è contenuto nell'intervallo* (σ_{-o}, σ_o), *in ogni intervallo* (σ', σ''), *limitato da due autovalori consecutivi del problema III e distinto da* (σ_{-o}, σ_o), *esiste un autovalore del problema V, mentre in* (σ_{-o}, σ_o) *ne esistono tre, due dei quali hanno lo stesso segno di* q_2.

Inoltre le autofunzioni del problema V corrispondenti ad autovalori contenuti in uno degli intervalli (σ_i, σ_{i+1}) *e* $(\sigma_{-i-1}, \sigma_{-i})$ *si annullano i volte al-*

meno e $i+2$ volte al più nell'interno di (a, b), mentre le autofunzioni corrispondenti ad autovalori contenuti in (σ_{-n}, σ_n) hanno al più uno zero nell'interno di (a, b).

10. Il caso $A(x) > 0$. Vogliamo ora vedere a quali risultati si perviene se si suppone $A(x)$ di segno costante in (a, b), per esempio maggiore di zero.

Dimostriamo quindi il seguente

Teorema IX. *Se $A(x)$ è maggiore di zero in (a, b), esiste una successione di autovalori positivi del problema V, avente per unico punto di accumulazione $+\infty$. Inoltre se $\alpha_1 \alpha'_2 - \alpha'_1 \alpha_2$ e $\beta_1 \beta'_2 - \beta'_1 \beta_2$ hanno lo stesso segno esiste uno e un solo autovalore negativo, se invece è*

$$\alpha_1 \alpha'_2 - \alpha'_1 \alpha_2 < 0 \qquad \beta_1 \beta'_2 - \beta'_1 \beta_2 > 0$$

il numero di autovalori negativi varia fra zero e due. Infine se è

$$\alpha_1 \alpha'_2 - \alpha'_1 \alpha_2 > 0 \qquad \beta_1 \beta'_2 - \beta'_1 \beta_2 < 0$$

il problema non ammette autovalori negativi.

Poichè nelle (17) e (18) scompaiono tutti i termini negativi, osservando che sussistono le relazioni [15]):

$$\lim_{\lambda \to -\infty} f_1(\lambda) = +\infty \quad ; \quad \lim_{\lambda \to -\infty} f_2(\lambda) = -\infty \quad ; \quad \lim_{\lambda \to -\infty} f(\lambda) = +\infty$$

si dimostra, con procedimenti analoghi a quelli del caso $A(x)$ di segno variabile, l'esistenza per i problemi I, II, III, IV e V di una successione di autovalori positivi, aventi per punto di accumulazione $+\infty$ [16]).

Per quanto riguarda l'esistenza di autovalori negativi vanno distinti quattro casi.

Se è:

$$\alpha_1 \alpha'_2 - \alpha'_1 \alpha_2 > 0 \qquad \beta_1 \beta'_2 - \beta'_1 \beta_2 > 0$$

---

[15]) Cfr. Greco. Loc. cit. in (3).

[16]) Si osservi che, nelle nuove ipotesi su $A(x)$, per risolvere il problema V occorre considerare una funzione $y(x, \lambda)$ soluzione della (1) che soddisfa alle condizioni

$$y(a, \lambda) = \frac{\alpha_2 \lambda + \alpha'_2}{\rho(\lambda)} \qquad y'(a, \lambda) = -\frac{\alpha_1 \lambda + \alpha'_1}{\rho(\lambda)}$$

ove $\rho(\lambda)$ è una funzione positiva di λ e tale che sia

$$\lim_{\lambda \to \pm\infty} \frac{\rho(\lambda)}{|\lambda|} = 1.$$

Il teorema VII continua a sussistere, la dimostrazione della formola (27) essendo analoga, tranne qualche lieve modifica.

ne segue che $g_1(\lambda)$ e $g_2(\lambda)$ sono decrescenti ed inoltre, per le (4) e (5):

$$0 < q'_1 < q'_2 \qquad q_2 < q_1 < 0 \ .$$

È facile vedere che in questo caso il problema III non ammette autovalori negativi, avendo le funzioni $f_2(\lambda)$ e $g_2(\lambda)$ segno opposto per valori negativi di λ.

Considerando il problema V, poichè è

$$y'(a, 0)\, y(a, 0) > 0 \ ,$$

per le proprietà dell'equazione (19) segue

$$f(0) > 0 \ . \tag{28}$$

Esiste allora un solo autovalore negativo, giacchè in $(-\infty, q_2)$ e $(q_1, 0)$ non esistono autovalori per essere $f(\lambda)$ e $g_1(\lambda)$ di segno opposto, mentre in (q_2, q_1) esiste un autovalore perchè $f(\lambda)$ è positiva e $g_1(\lambda)$ varia fra 0 e $+\infty$.

Se poi è

$$\alpha_1 \alpha'_2 - \alpha'_1 \alpha_2 < 0 \qquad \beta_1 \beta'_2 - \beta'_1 \beta_2 < 0$$

allora $g_1(\lambda)$ e $g_2(\lambda)$ sono crescenti e risulta inoltre per le (4) e (5):

$$q'_2 < q'_1 < 0 \qquad 0 < q_1 < q_2 \ .$$

Il problema III pertanto ammette un solo autovalore negativo, giacchè in $(-\infty, q'_2)$ e $(q'_1, 0)$ non vi sono autovalori perchè $f_2(\lambda)$ e $g_2(\lambda)$ hanno segno opposto, mentre in (q'_2, q'_1) c'è un autovalore, per essere $f_2(\lambda)$ negativa e $g_2(\lambda)$ variabile fra $-\infty$ e 0.

Passando allo studio del problema V e indicando con σ_{-1} l'autovalore negativo del problema III, si ha che in $(-\infty, \sigma_{-1})$ esiste un autovalore, essendo $g_1(\lambda)$ negativa e $f(\lambda)$ variabile fra $-\infty$ e $+\infty$, in $(\sigma_{-1}, 0)$ invece le funzioni hanno, per la (27), segno opposto e non possono quindi esistere autovalori.

Se poi è

$$\alpha_1 \alpha'_2 - \alpha'_1 \alpha_2 < 0 \qquad \beta_1 \beta'_2 - \beta'_1 \beta_2 > 0$$

$g_1(\lambda)$ è decrescente, $g_2(\lambda)$ è crescente ed inoltre, per le (4) e (5), è:

$$q'_2 < q'_1 < 0 \qquad q_2 < q_1 < 0 \ .$$

Nello stesso modo del caso precedente si dimostra l'esistenza di un autovalore negativo σ_{-1} per il problema III.

Considerando il problema V, se è $\sigma_{-1} < q_2 < q_1$, nell'intervallo $(-\infty, \sigma_{-1})$ cade un autovalore perchè $g_1(\lambda)$ è limitata e $f(\lambda)$ varia fra $-\infty$ e $+\infty$. In (σ_{-1}, q_2) e $(q_1, 0)$ non esistono autovalori per essere $f(\lambda)$ e $g_1(\lambda)$ di segno opposto, mentre in (q_2, q_1), poichè $f(\lambda)$ è positiva e $g_1(\lambda)$ varia fra 0 e $+\infty$ esiste un autovalore.

Se è $\sigma_{-1} = q_2$, nell'intervallo $(-\infty, q_2)$ non esistono autovalori, perchè è

$$\lim_{\lambda \to -\infty} m(\lambda) = +\infty \qquad \lim_{\lambda \to q_2 - 0} m(\lambda) = +\infty$$

e $m(\lambda)$ non può, per il teorema VII, annullarsi più di una volta in $(-\infty, q_2)$; nell'intervallo (q_2, q_1) invece esiste un autovalore, per essere

$$\lim_{\lambda \to q_2 + 0} m(\lambda) = -\infty \qquad \lim_{\lambda \to q_1} m(\lambda) = f(q_1) \qquad f(q_1) > 0 .$$

Infine in $(q_1, 0)$ non esistono autovalori, avendo, per la (27), $f(\lambda)$ e $g_1(\lambda)$ segno opposto.

Se poi è $q_2 < \sigma_{-1} < q_1$, non esistono autovalori negativi, giacchè in $(q_1, 0)$ non esistono autovalori per essere $f(\lambda)$ e $g_1(\lambda)$ di segno opposto, e negli intervalli $(-\infty, q_2)$, (q_2, σ_{-1}) e (σ_{-1}, q_1) non cadono autovalori per essere

$$\lim_{\lambda \to -\infty} m(\lambda) = +\infty \qquad \lim_{\lambda \to q_2 \pm 0} m(\lambda) = \mp\infty$$

$$\lim_{\lambda \to \sigma_{-1} \pm 0} m(\lambda) = \pm\infty \qquad \lim_{\lambda \to q_1} m(\lambda) = f(q_1) \qquad f(q_1) > 0 .$$

Infine se è $q_1 < \sigma_{-1}$ è facile vedere che in $(\sigma_{-1}, 0)$ e $(-\infty, q_2)$ non esistono autovalori mentre, poichè è

$$\lim_{\lambda \to q_2 + 0} m(\lambda) = -\infty \qquad \lim_{\lambda \to q_1} m(\lambda) = f(q_1) \qquad \lim_{\lambda \to \sigma_{-1}} m(\lambda) = -\infty ,$$

esisterà o non un autovalore negli intervalli (q_2, q_1) e (q_1, σ_{-1}) secondo che $f(\lambda)$ è positiva o negativa in q_1; essendo, ovviamente, q_1 l'unico autovalore negativo se è $f(q_1) = 0$.

Se poi q_1 coincide con σ_{-1} non esistono autovalori negativi.

Infine se è

$$(29) \qquad \alpha_1 \alpha'_2 - \alpha'_1 \alpha_2 > 0 \qquad \beta_1 \beta'_2 - \beta'_1 \beta_2 < 0$$

si ricade nel caso già trattato da D. Greco. In queste ipotesi $g_1(\lambda)$ è negativa e crescente in $(-\infty, 0)$, mentre $g_2(\lambda)$ è positiva e decrescente nello stesso intervallo, inoltre per le (4) e (5) è:

$$0 < q_1 < q_2 \qquad 0 < q'_1 < q'_2 .$$

Osservando che non possono essere autovalori quei valori negativi di λ per cui l'espressione

$$(30) \qquad \vartheta(a)\, g_2(\lambda)\, y^2(a,\lambda) - \vartheta(b)\, g_1(\lambda)\, y^2(b,\lambda) + \int_a^b \vartheta(x)\, y'^2(x,\lambda)\, dx - \int_a^b B(x)\, y^2(x,\lambda)\, dx$$

riesce non negativa [17]), si deduce che, se alle (4) e alle (5) si aggiungono le (29), non possono aversi autovalori negativi. Infatti la (30) riesce maggiore di zero qualunque sia λ.

Riassunto. — Si studia un problema ai limiti per una equazione differenziale lineare del secondo ordine con condizioni al contorno dipendenti dal parametro. Si dimostra l'esistenza di un sistema di autovalori reali e si studia inoltre la loro distribuzione.

Summary. — Here is studied a problem at limits for a linear differential equation of the second order under conditions at the boundary depending on a parameter. It is shown the existence of a system of real eigenvalues and moreover their distribution is studied.

[17]) Greco. Loc. cit. in [4]), pag. 219.

Una osservazione sui gruppi finiti a fattoriali supersolubili.

Nota del prof. **Mario Curzio**, *presentata dal socio* **A. Franchetta**

(Adunanza del 6 febbraio 1960)

In una recente Nota [1] mi sono occupato della caratterizzazione dei gruppi risolubili a fattoriali supersolubili e, più in particolare, speciali od abeliani. Il problema suddetto si risolve agevolmente, noti che siano alcuni sottogruppi dell'automorfo A(G) di un gruppo abeliano G d'esponente primo; pertanto, i procedimenti costruttivi indicati in [1], portano a risultati concreti essendo, da tempo, A(G), uno dei gruppi più studiati.

Nella presente Nota viene fatta qualche considerazione sui gruppi non risolubili a fattoriali supersolubili. Tali gruppi appaiono costruibili, conosciuti che siano alcuni sottogruppi dell'automorfo di un gruppo semplice (non abeliano) o d'un gruppo prodotto diretto di componenti semplici (non abeliane) tra loro isomorfe.

1. — I gruppi cui d'ora in poi ci riferiremo, sono supposti di ordine finito, e, se semplici, non abeliani.

Sussiste il seguente:

L e m m a: *Sia* G *un gruppo non risolubile. Se* G *è a fattoriali supersolubili, il sottogruppo* [1]) $\Phi(G)$ *è identico.*

Dimostrazione. Negando la tesi si supponga $\Phi(G)$ non identico. È allora ben noto che $\Phi(G)$ è speciale [2]) e quindi risolubile; onde essendo $G/\Phi(G)$ per ipotesi supersolubile, G è un gruppo risolubile. L'assurdo cui siamo giunti prova l'asserto.

Si è ora in grado di provare che:

T e o r e m a: *Se* G *è un gruppo non risolubile a fattoriali supersolubili si ha:*

(1) $G = N \cup K$ *con* N *semplice o prodotto diretto di componenti semplici isomorfe e con* K *gruppo supersolubile;*

(2) N *è normale in* G, K *è isomorfo ad un gruppo di automorfismi di* N, *nessun sottogruppo proprio e normale in* N *è trasformato in sè da ogni elemento di* K;

(3) *Un numero primo che divide l'ordine di* K, *divide anche l'ordine di* G/N.

---

[1]) Come d'uso, con $\Phi(G)$ si indica il sottogruppo di Frattini di G.

[2]) Cfr. ad es. [2].

Viceversa, se G *è privo ai sottogruppi normali abeliani e se valgono le* (1) *e* (2), G *è un gruppo non risolubile a fattoriali supersolubili.*

Dimostrazione. Sia G non risolubile ed a fattoriali supersolubili, mostriamo che:

I) G ammette un solo sottogruppo normale minimo.

Un sottogruppo normale minimo N di G è o prodotto diretto di gruppi semplici isomorfi o un gruppo abeliano d'esponente primo. La seconda possibilità è da scartare, giacchè se N fosse abeliano, G sarebbe risolubile poichè G/N è per ipotesi supersolubile. Se G ammettesse due distinti sottogruppi normali minimi N e N′ l'epimorfismo naturale di G su G/N muterebbe N′ in un gruppo T che, essendo: $N \cap N' = 1$, sarebbe isomorfo ad N′. Onde il gruppo G/N supersolubile per ipotesi, sarebbe dotato di un sottogruppo T non supersolubile. Questo assurdo prova che G ammette un sol sottogruppo normale minimo N.

II) $G = N \cup K$ e K è supersolubile.

Per il *Lemma* precedente G è a sottogruppo di Frattini identico, onde esiste in G un sottogruppo massimo M non contenente N e perciò tale che si abbia:

$$G = M \cup N$$

Ciò prova esservi in G un sottogruppo proprio K (eventualmente non distinto da M) che è un supplemento minimo [3] di N in G. Essendo N normale in G, $N \cap K$ è normale in K e sussiste l'isomorfismo:

$$\frac{G}{N} \simeq \frac{K}{N \cap K}$$

onde, $K/N \cap K$ è supersolubile. Per un teorema di R. Baer [3], $N \cap K$ appartiene al sottogruppo di Frattini $\Phi(K)$ di K, sicchè vale l'isomorfismo:

$$\frac{K}{\Phi(K)} \simeq \frac{K/N \cap K}{\Phi(K)/N \cap K}$$

e, $K/\Phi(K)$ è supersolubile, risultando isomorfo ad un fattoriale del sottogruppo supersolubile $K/N \cap K$. Allora, detto R un qualunque sottogruppo massimo di K, l'indice di R in K è un numero primo eguagliando l'indice di $R/\Phi(K)$ nel sottogruppo supersolubile $K/\Phi(K)$. Per l'arbitrarietà di R e per un teorema [3]) di B. Huppert [4], K è supersolubile.

---

[3]) Un gruppo finito è supersolubile se, e solo se, ogni suo sottogruppo massimo vi ha indice primo.

III) K è isomorfo ad un gruppo di automorfismi di N.

Indicato con C il centralizzante di N in G, cominciamo col provare che:

$$C \cap K = 1$$

Negando la tesi si supponga C non identico. Allora, essendo N normale in G, anche C è normale. Sicchè, avendo visto che N è l'unico sottogruppo normale minimo di G, si avrà: $C \supseteq N$. Ciò è assurdo, giacchè N non è abeliano. Dunque, C è identico.

Ciò premesso, siano a e b gli automorfismi interni di G determinati da due distinti elementi a e b di K. Se a e b subordinassero in N un medesimo automorfismo, ab^{-1} determinerebbe su N l'automorfismo identico e ab^{-1} sarebbe nel centralizzante di N. Ma ciò è in contrasto con l'essere C identico. Dunque, elementi distinti di K inducono su N automorfismi distinti, da ciò segue facilmente che K è isomorfo ad un gruppo di automorfismi di N.

Infine, essendo N normale minimo in G ed avendosi: $N \cup K = G$, un sottogruppo normale in N, non è trasformato in sè da tutti gli elementi di K.

IV) Gli ordini di K e G/N hanno gli stessi divisori primi.

Sia p un divisore primo dell'ordine di K. Se p non dividesse l'ordine [4]) di $K/N \cap K$, $N \cap K$ conterebbe un p-sottogruppo di Sylow S_p di K. Onde, essendo $N \cap K$ speciale quale sottogruppo di $\Phi(K)$, S_p, caratteristico in $N \cap K$, sarebbe normale in K. Pertanto detto C_p un complemento [5]) di S_p in K, si avrebbe:

$$K \equiv \{ S_p , C_p \}$$

ed essendo S_p in $\Phi(K)$:

$$K = C_p$$

il che è assurdo. Dunque, p divide l'ordine di $K/N \cap K$, e per l'isomorfismo intercorrente tra G/N e $K/N \cap K$, divide anche l'ordine di G/N. È poi immediato che un divisore primo dell'ordine di G/N, divide anche l'ordine di K. Sia ora G un gruppo godente delle proprietà (1) e (2) e privo di sottogruppi abeliani normali.

Per la (1) N è normale in G, per la (2) nessun sottogruppo normale in N è normale in G; dunque, N è normale minimo. Essendo K supersolubile e G/N isomorfo a $K/N \cap K$, G/N è supersolubile, pertanto come in I), si riconosce facilmente che G non possiede sottogruppi normali minimi che siano insieme distinti da N e non abeliani. Poichè per ipotesi G è privo di sottogruppi normali abeliani, N è l'unico sottogruppo normale minimo di G.

---

[4]) Il ragionamento che segue si modella su di uno analogo dovuto a M. Suzuki [5].

[5]) S_p è, per il noto teorema di Schur, dotato di complemento.

Ciò premesso, sia X un qualunque sottogruppo normale di G. Per quanto sopra visto è: $X \supseteq N$. Perciò, avendo già riconosciuto che G/N è supersolubile, anche G/X lo è. Quindi per l'arbitrarietà di X, G è un gruppo non risolubile ed a fattoriali supersolubili.

Riassunto. — Viene indicato un procedimento atto a costruire i gruppi non risolubili a fattoriali supersolubili.

Summary. — We indicate a method to form the finite non soluble groups whit all factor groups supersoluble.

BIBLIOGRAFIA

[1] M. Curzio. *Sui gruppi risolubili a fattoriali supersolubili.* « Ricerche di Mat. », Vol. IX (1960), in corso di stampa.
[2] M. Hall. *The theory of groups.* The Mac Millan Company, New York (1959).
[3] R. Baer. *Complementation in finite groups.* (Corso estivo C.I.M.E. 1959, litografie).
[4] B. Huppert. *Normalteiler und maximale Untergruppen endlicher Gruppen.* « Math. Zeit. », 60 (1954), pag. 409 e seguenti.
[5] M. Suzuki. *On the lattice of subgroups of finite groups.* « Trans. Am. Math. Soc. », 70 (1951), pag. 345 e seguenti.

Il calcolo a rottura degli impalcati da ponte.

Nota dell' ing. **Renato Sparacio,** *presentata dal socio* **V. Franciosi**

(Adunanza del dì 6 febbraio 1960)

L'impalcato dei ponti in cemento armato è costituito generalmente, come è noto, da una soletta piena sorretta da un graticcio di nervature longitudinali e trasversali, di cui solo alle prime si affida ordinariamente funzione portante; compito dei traversi è invece quello di ripartire l'azione di carichi isolati realizzando una efficace collaborazione delle varie nervature portanti soggette a sovraccarichi mobili transitanti sull'impalcato e quindi disposti anche in posizione eccentrica rispetto all'asse longitudinale del ponte [1]).

Il problema della ripartizione dei carichi eccentrici tra le nervature principali ha dato luogo a numerosi studi teorici e sperimentali di notevole interesse [1-6]. La risoluzione teorica del problema, nell'ipotesi di collegamento a cerniera tra le travi longitudinali e trasversali, (e quindi trascurando la rigidità torsionale delle travi stesse) rivela che, per carichi eccentrici, la nervatura di bordo più sollecitata è sottoposta a sforzi notevolmente maggiori di quelli medi, ottenuti nell'ipotesi di uguale ripartizione di carico fra tutte le nervature longitudinali della travata, con incrementi che raggiungono anche la misura del 200%.

L'entità dello scostamento dei carichi agenti su ciascuna nervatura dai valori corrispondenti alla ripartizione uniforme si riduce notevolmente col rimuovere l'ipotesi del semplice collegamento a cerniera tra le travi dei due ordini; la presenza di coppie torcenti agenti nei nodi sulle travi longitudinali contribuisce in misura decisiva alla ripartizione uniforme dei carichi

---

[1]) La presenza di una controsoletta inferiore, rendendo notevolmente più rigido l'insieme, fa rilevare un comportamento nettamente discosto da quello relativo allo schema elementare soletta-travi. La indeformabilità della sezione trasversale chiusa permette, in tal caso, di tener conto della eccentricità dei carichi componendo su ciascuna sezione la caratteristica flettente col momento torcente dovuto ai carichi laterali; il problema del collegamento trasversale può così considerarsi completamente risolto. Ma spesso ragioni economiche o esigenze costruttive impediscono l'adozione di tali sezione « a cassone »; il problema del collegamento trasversale si presenta particolarmente importante, ad esempio, negli impalcati dei ponti ad arco, ove alla distanza tra i traversi d'irrigidimento è legato l'interasse tra le stilate di collegamento trave-arco; o nelle moderne travate appoggiate, composte da travi prefabbricati in c. a. precompresso, collegate dopo il « varo » da traversi gettati in opera insieme alla soletta.

eccentrici; la determinazione delle reazioni effettive è però condizionata in tal caso, alla non agevole risoluzione del problema analitico relativo. La fondamentale funzione delle travi trasversali nel complesso sistema che costituisce un impalcato da ponte, e le difficoltà connesse, per quanto sopra accennato, alla determinazione delle caratteristiche della sollecitazione sui traversi stessi con le conseguenti incertezze sul loro proporzionamento, fa perciò particolarmente sentire la necessità di un calcolo spinto fino alla ricerca dei carichi che ne provocano la rottura e della corrispondente configurazione di collasso. Seguendo il procedimento del « limit design » [7-8] è infatti possibile la verifica del comportamento al collasso delle singole travi di cui si compone un graticcio, e la determinazione dei valori da assegnare ai momenti limiti dei traversi perchè essi possano effettivamente esplicare la loro funzione di collegamento ed irrigidimento delle travi longitudinali fino alla rottura di queste ultime.

In questa nota si prende appunto in esame la verifica a rottura di alcuni graticci di travi, per particolari condizioni di carico.

Ipotesi a base dell'attuale ricerca è quella del collegamento a cerniera fra le travi dei due ordini; oggetto di un successivo studio sarà la verifica a rottura degli stessi graticci tenendo conto della presenza di coppie nei nodi: ciò è condizionato alla determinazione dei carichi di rottura per travi in cemento armato, in presenza di momenti flettenti e torcenti coesistenti; a tale scopo sono in corso, presso l'Istituto di Scienze delle Costruzioni della Università di Napoli, ricerche teoriche e sperimentali.

* * *

Il primo esempio considerato è quello relativo al graticcio elementare di fig. 1: una trave superiore A-B poggiata, oltre che su appoggi esterni fissi A e B, su due travi inferiori semplicemente appoggiate agli estremi, C-D e E-F. I carichi sono concentrati nei nodi G e H. Le travi sono tutte a sezione costante.

Si è indicato con k il rapporto tra i momenti limiti delle travi trasversali C-D e E-F e quello della trave A-B.

La unica possibile configurazione di collasso è quella indicata in fig. 1. Il valore di X è determinato dalla condizione di plasticizzazione per la sezione di mezzeria delle travi C-D e E-F.

Applicando il principio dei lavori virtuali risulta:

$$L_e = 2\, P_R\, \delta = L_i$$

$$L_i = 2\, m\, \varphi_1 + 2\, k\, m \cdot 2\, \varphi_2 = m\, \frac{\delta}{l} \left(\frac{2}{\xi} + 8\, k \right)$$

$$P_R = \frac{m}{l} \left(4\, k + \frac{1}{\xi} \right) \qquad (1)$$

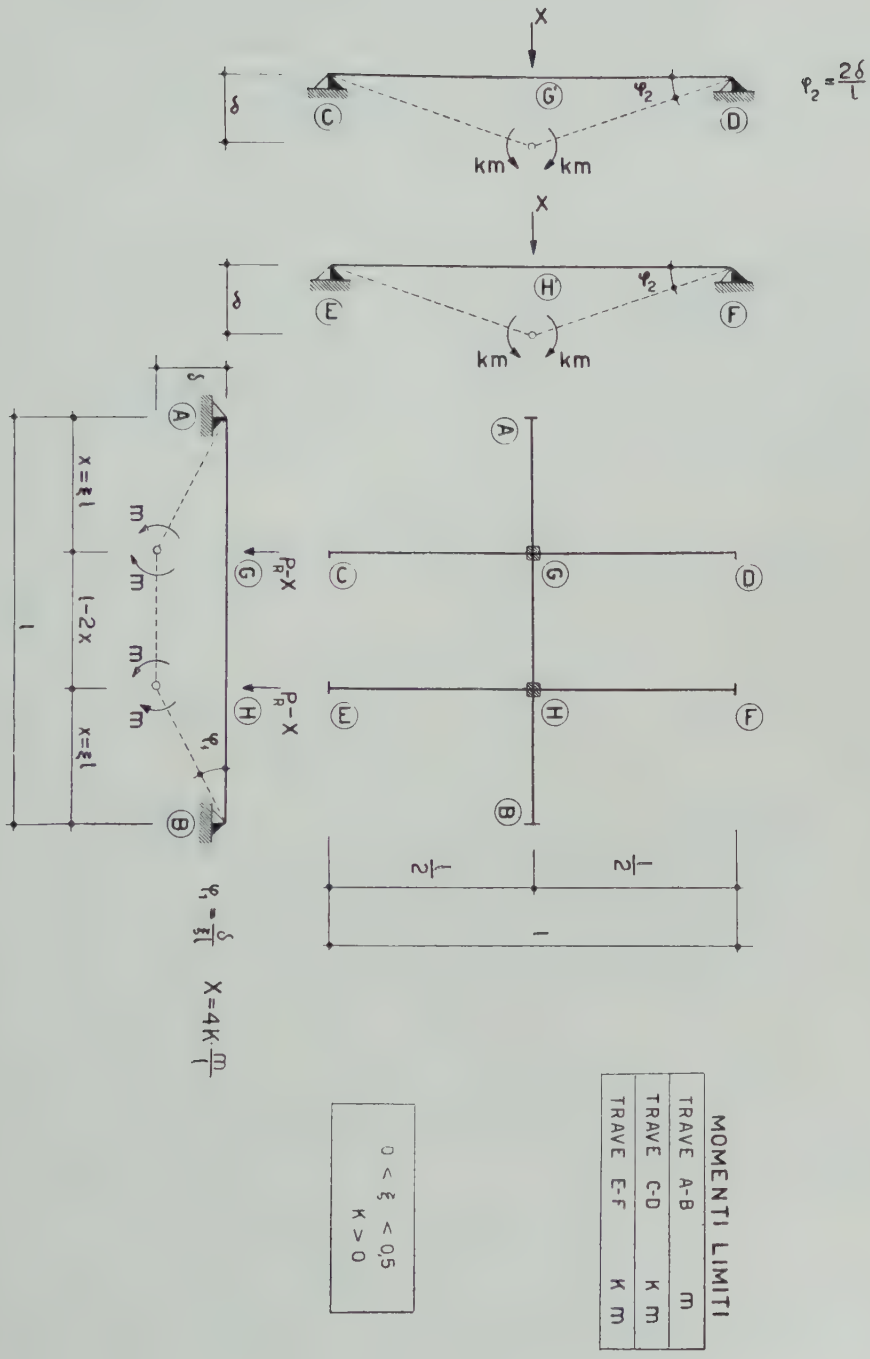

X
δ
C
G
D
φ2
km
km
φ2 = 2δ/l
X
δ
E
H
F
φ2
km
km
δ
A
x=ξl
m'
m
m
m'
1-2x
x=ξl
B
φ1
PR-X
G
PR-X
H
φ1 = δ/ξl
X = 4K m/l
A
C
G
D
E
H
F
B
l/2
l/2
l
0 < ξ < 0,5
K > 0
MOMENTI LIMITI
TRAVE A-B m
TRAVE C-D K m
TRAVE E-F K m

Fig. 1

La (1) fornisce il valore del carico di rottura per il graticcio elementare esaminato: si distingue l'aliquota di carico $4\frac{m}{l} \cdot k$ relativa a ciascuna trave trasversale, e quella $\frac{m}{\xi l} = \frac{m}{x}$, che si esercita sulla trave principale.

* * *

Si passa a considerare, per un secondo esempio, il caso illustrato in fig. 2. Lo stesso graticcio dell'esempio precedente, caricato questa volta da un solo carico concentrato nel nodo G.

Si esamina dapprima la configurazione di collasso tipo A, che prevede la formazione di due cerniere plastiche nella trave A-B, e di cerniera nella mezzeria della trave C-D.

Risulta:

$$L_e = P_R \cdot \delta = L_i$$

$$L_i = m\left[\frac{\delta}{\xi l} + \frac{\delta}{l(1-2\xi)} + \frac{\delta}{l(1-2\xi)}\right] + km \cdot 2\,\frac{2\,\delta}{l} = \frac{m\delta}{l}\left[4k + \frac{1}{\xi(1-2\xi)}\right]$$

$$P_R = \frac{m}{l}\left[4k + \frac{1}{\xi(1-2\xi)}\right] \tag{2}$$

$$X' = P_R - X = \frac{m}{l} \cdot \frac{1}{\xi(1-2\xi)} \tag{3}$$

Il carico P_R dato dalla (2) risulta staticamente ammissibile ove non sia superato nella sezione di mezzeria della trave E-F il valore del momento limite km cioè per $X' < 4k\frac{m}{l}$ relazione che, atteso il valore di X' fornito dalla (3) si traduce nell'altra

$$k > \frac{1}{4\xi\ (1-2\xi)} = k^*$$

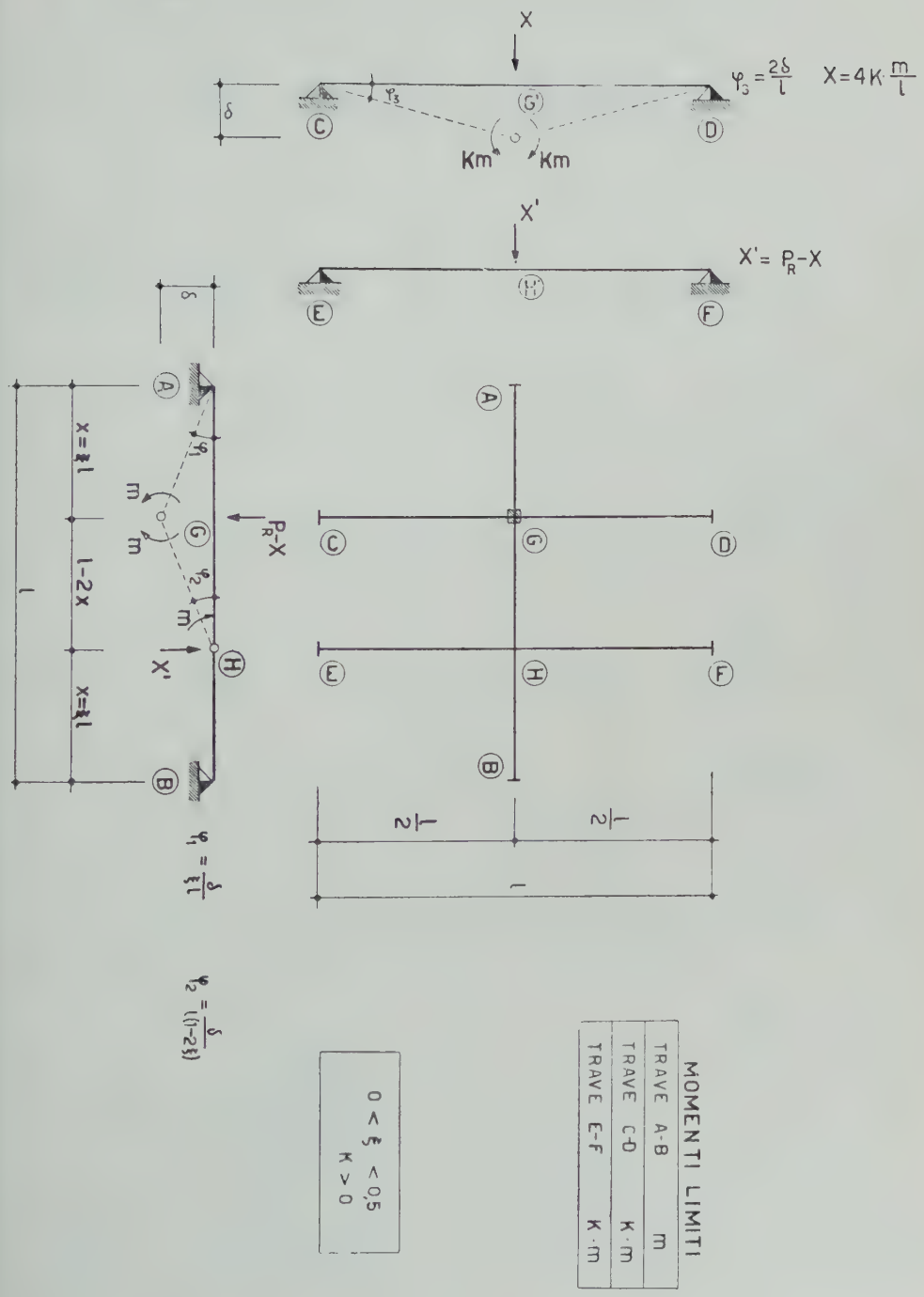
Per $k < k^*$ la rottura avverrà secondo la configurazione di collasso tipo B (fig. 3).

Risulta

$$L_e = (P_R - X)\,\delta - X\,\delta\,\frac{\xi}{1-\xi} = L_i$$

$$L_i = m\,(\varphi_1 + \varphi_2) = m\,\frac{\delta}{l}\left[\frac{1}{\xi} + \frac{1}{1-\xi}\right] = m\,\frac{\delta}{l}\,\frac{1}{\xi(1-\xi)}$$

$$P_R = \frac{m}{l} \cdot \frac{1 + 4k\,\xi}{\xi(1-\xi)} \tag{4}$$



MOMENTI LIMITI

TRAVE A-B	m
TRAVE C-D	K·m
TRAVE E-F	K·m

Fig. 2.

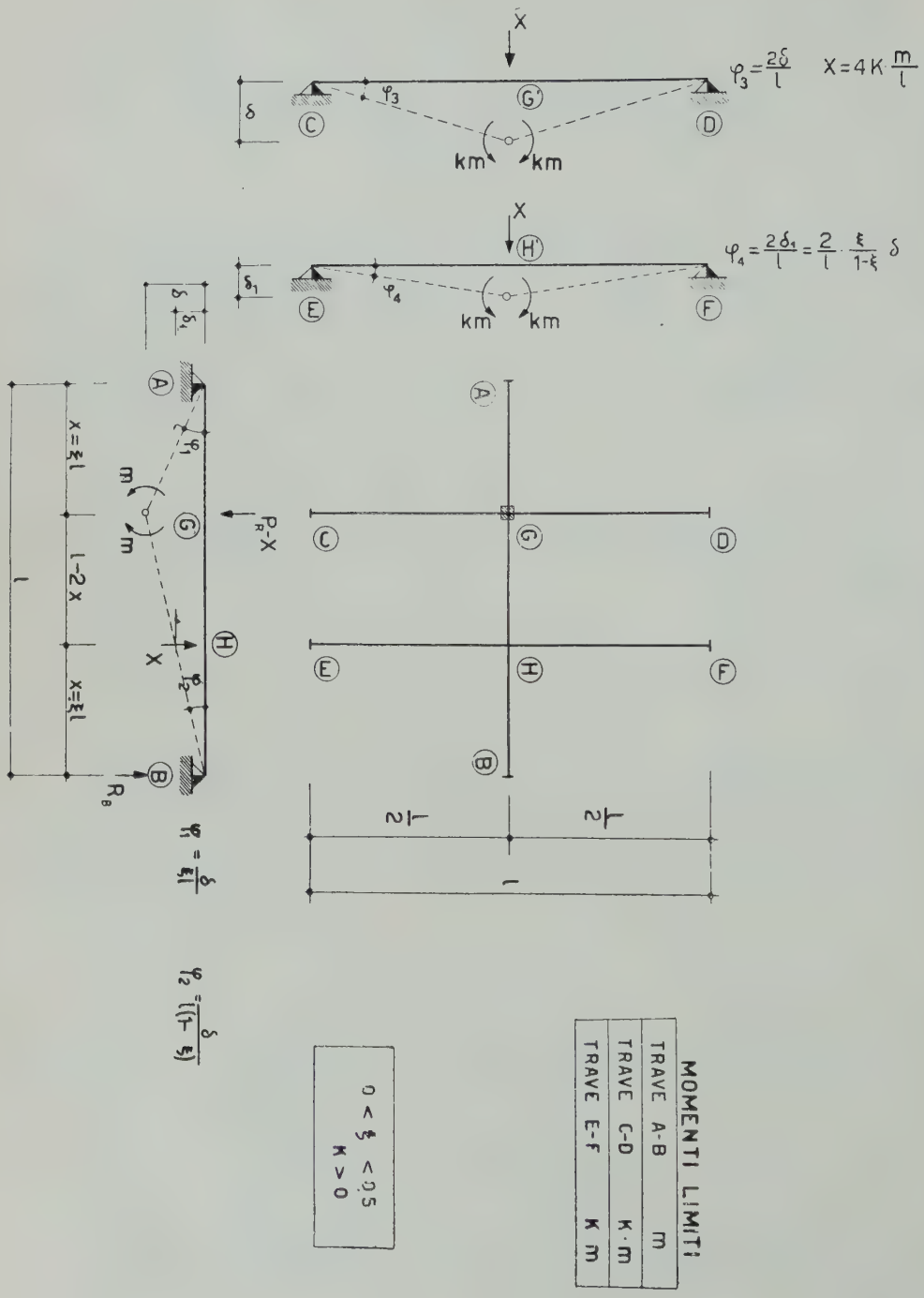

X
δ
C
φ3
G
D
km
km
φ3 = 2δ/l
X = 4K m/l
X
H
δ1
E
φ4
F
km
km
φ4 = 2δ1/l = 2/l · ξ/(1-ξ) δ
δ
δ1
A
φ1
G
m
m
P_R - X
H
X
φ2
B
R_B
x = ξl
l - 2x
x = ξl
l
A
C
G
D
E
H
F
B
l/2
l/2
l
φ1 = δ/ξl
φ2 = δ/l(1-ξ)
0 < ξ < 0.5
K > 0
MOMENTI LIMITI
TRAVE A-B m
TRAVE C-D K·m
TRAVE E-F K m

Fig. 3.

La condizione che rende P_R staticamente ammissibile è, questa volta:

$$|M_H| < m \tag{5}$$

ed essendo

$$M_H = m \left\{ \frac{\xi}{1-\xi} \left| 1 - 4k(1-2\xi) \right| \right\}$$

risulta dalla (5)

$$k < \frac{1}{4\xi(1-2\xi)} = k^*$$

Uguagliando i due carichi P_R forniti dalla (2) e dalla (4) si ottiene

$$\frac{1+4k\xi}{1-\xi} = \frac{1+4k\xi(1-2\xi)}{1-2\xi}$$

cioè

$$\xi(8k\xi^2 - 4k\xi + 1) = 0$$

ritrovando, oltre al valore $\xi = 0$ da scartare, il valore di

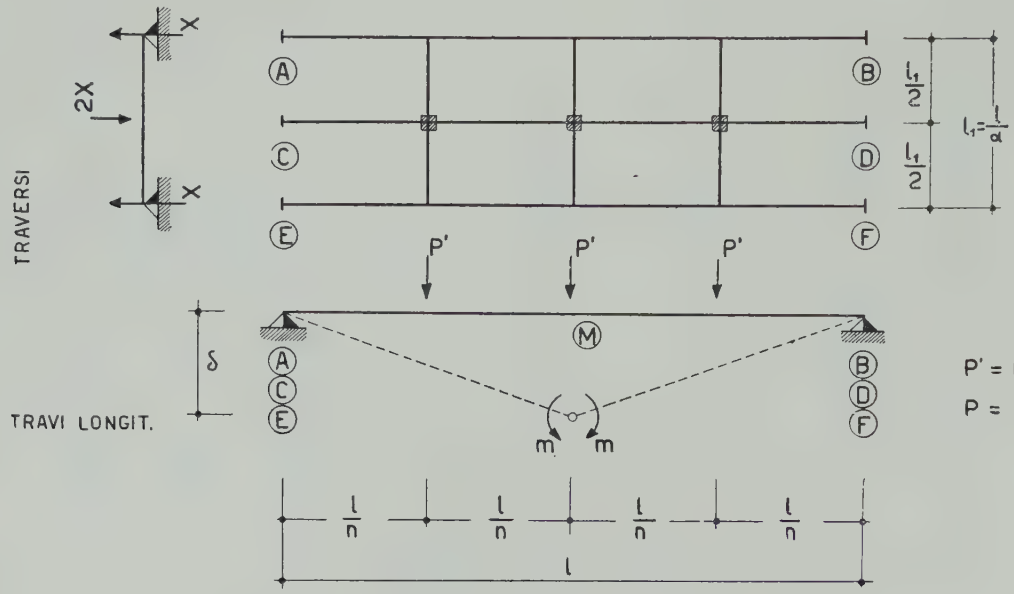
$$k = \frac{1}{4\xi(1-2\xi)} = k^*$$

La rottura secondo la configurazione A avverrà quindi per $k > k^*$; per $k < k^*$ si avrà invece la rottura secondo la configurazione B.

* * *

Si consideri ora il graticcio di fig. 4, che rappresenta la classica disposizione di un impalcato da ponte.

Il graticcio è costituito da tre travi longitudinali e $n - 1$ travi trasversali. Il carico è concentrato su tutti i nodi centrali. Si prende in esame la configurazione di rottura riportata in fig. 4; tale configurazione presuppone una rigidezza dei traversi tale da garantire fino al collasso la loro funzione di collegamento.



MOMENTI LIMITI

TRAVI LONGITUD.	m
TRAVI TRASVER.	Km

K > 0

P' = P-2X sulla C-D

P = X sulle A-B e E-F

Fig. 4.

Risulta:

per n pari

$$M_M = \frac{P' l n}{8} = m$$

$$X = \frac{8 m}{n l}$$

$$P_R = 3 X = \frac{24 m}{n l}$$

per n dispari

$$M_M = P' l \Sigma_i \frac{i}{n} = m \quad \left(i = 1, 2, \ldots, \frac{n-1}{2}\right)$$

$$X = \frac{m}{l} \frac{1}{\Sigma_i \frac{i}{n}}$$

$$P_R = 3 \frac{m}{l} \frac{1}{\Sigma_i \frac{i}{n}}$$

Nella sezione di mezzeria dei traversi si ha

$$M_{\frac{l}{2}} - 2 X \frac{l}{4} = \frac{X l}{2\alpha}$$

e la condizione perchè la configurazione sia staticamente ammissibile fornisce

$$M_{\frac{l}{2}} = \frac{X l}{2\alpha} < k m$$

cioè

$$k > \frac{4}{n\alpha} \quad \text{(per } n \text{ pari) (6)} \qquad k > \frac{1}{2\alpha \Sigma_i \frac{i}{n}} \quad \text{(per } n \text{ dispari) (6')}.$$

Per valori di k inferiori a quelli forniti dalle (6) e (6') la configurazione effettiva di collasso comporta la rottura dei traversi di irrigidimento (Fig. 5).

Risulta in questo caso

n pari

$$M_M = \frac{X l n}{8} = m$$

$$X = \frac{8 m}{n l}$$

$$P = X + \frac{4 \alpha k m}{l} = 8 \frac{k m}{l} \left| \frac{\alpha}{2} + \frac{1}{k n} \right|$$

n dispari

$$M_M = X l \Sigma_i \frac{i}{n} = m \quad \left(i = 1, 2, \ldots, \frac{n-1}{2}\right)$$

$$X = \frac{m}{l} \frac{1}{\Sigma_i \frac{i}{n}}$$

$$P = \frac{8 k m}{l} \left[\frac{\alpha}{2} + \frac{1}{8 k \Sigma_i \frac{i}{n}} \right]$$

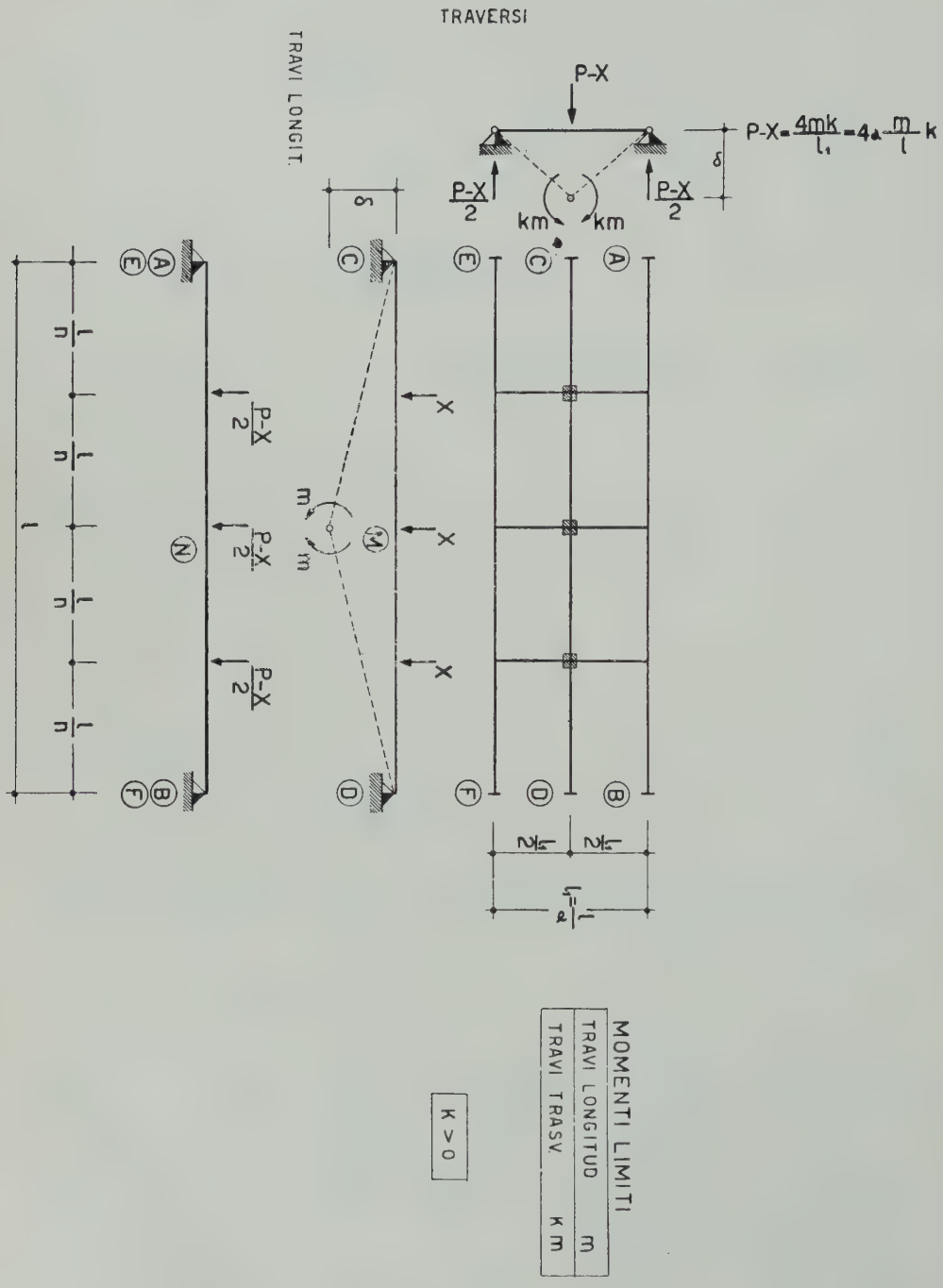

TRAVERSI
TRAVI LONGIT.
P-X
P-X = 4mk/l₁ = 4α m/l k
δ
P-X/2
km
km
P-X/2
δ
X
X
X
m
m
P-X/2
P-X/2
P-X/2
l
l/n
l/n
l/n
l/n
l/2
l/2
l₁ = l/2
K > 0
MOMENTI LIMITI
TRAVI LONGITUD m
TRAVI TRASV. km

Fig. 5.

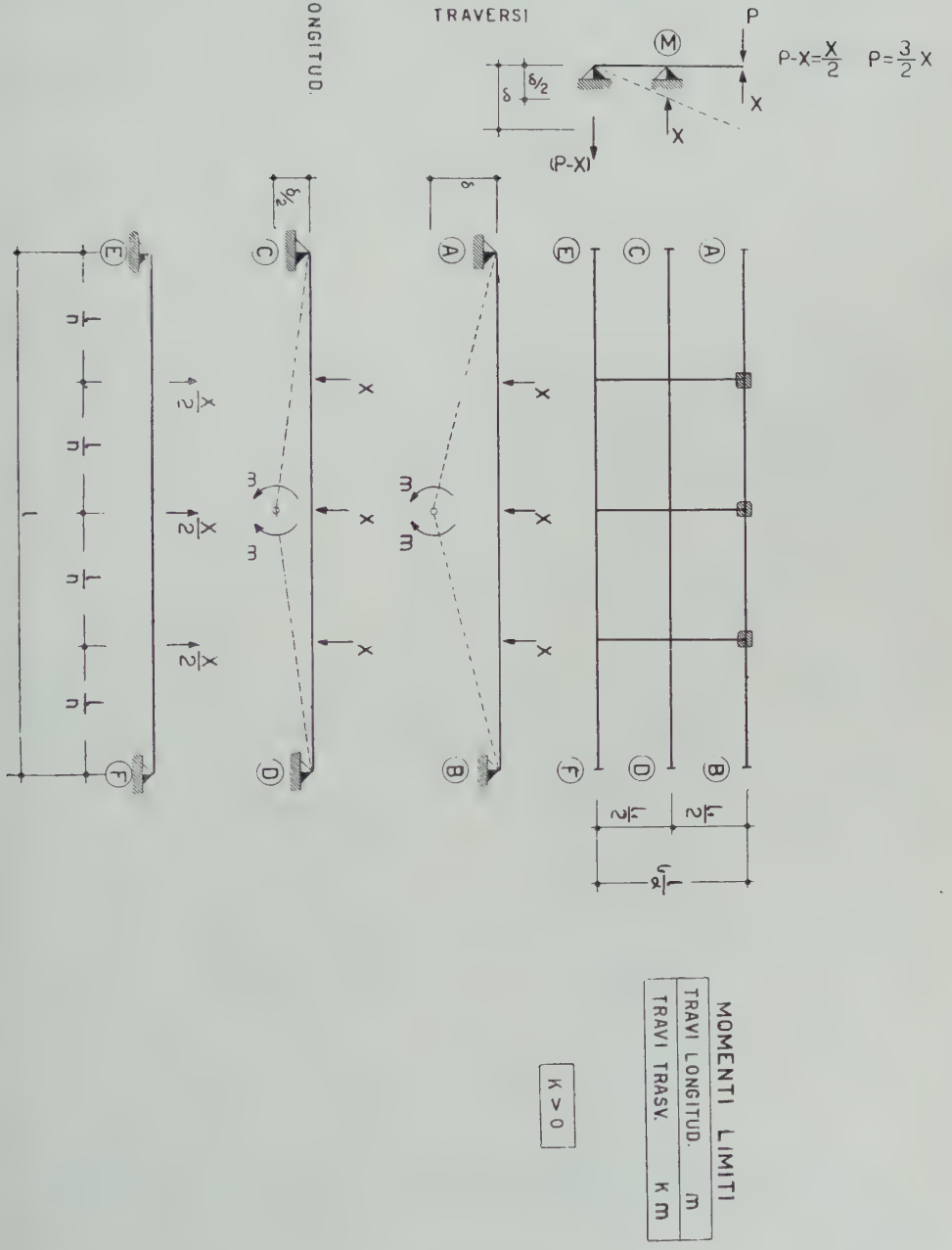

TRAVI LONGITUD.
TRAVERSI
P
M
X
P-X=X/2
P=3/2 X
δ
δ/2
(P-X)
A
B
C
D
E
F
l/2
l
m
K > 0
MOMENTI LIMITI
TRAVI LONGITUD. m
TRAVI TRASV. K m

Fig. 6.

La condizione perchè il carico trovato sia staticamente ammissibile fornisce

$$M_N = \frac{P - X}{2} \cdot \frac{nl}{8} < m \qquad \text{cioè:}$$

$$k < \frac{4}{\alpha n} \quad (n \text{ pari}) \qquad k < \frac{1}{2\alpha \Sigma_i \frac{i}{n}} \quad (n \text{ dispari})$$

* * *

Lo stesso graticcio riportato in Fig. 5 si consideri caricato sui nodi della trave di bordo A-B (Fig. 6).

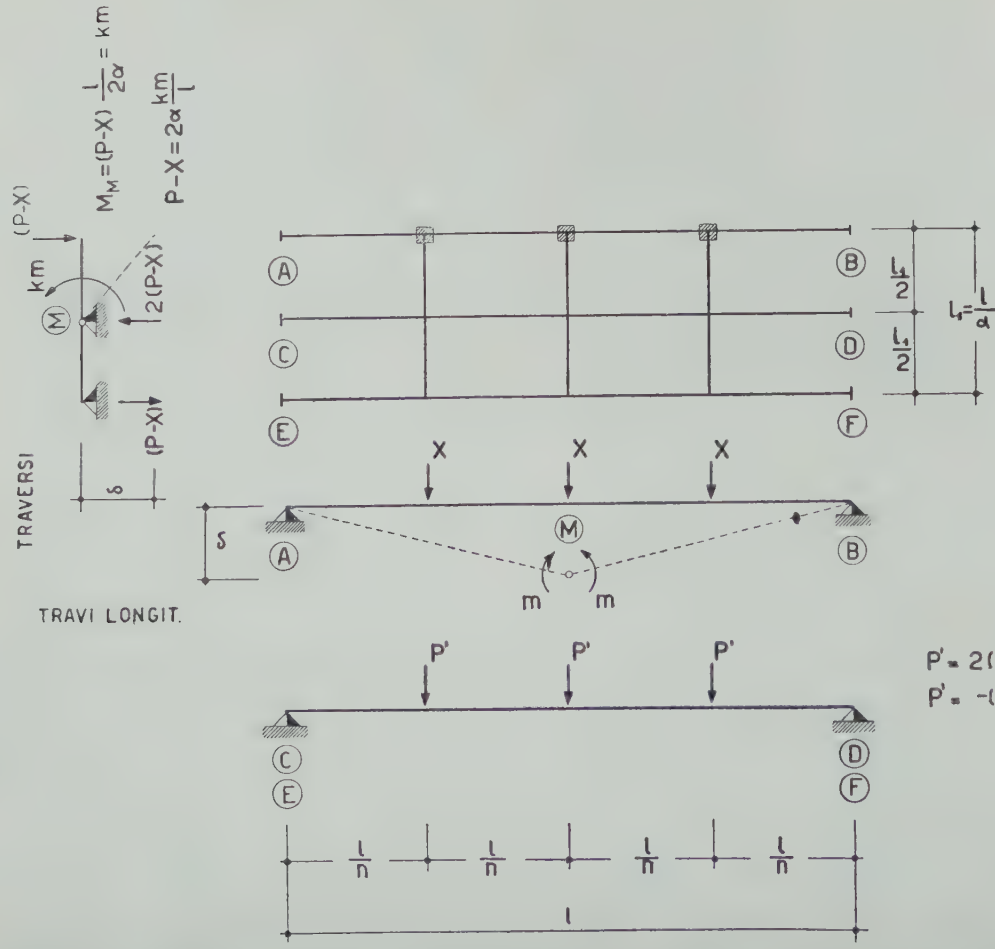
La prima configurazione presa in esame è quella che comporta la rottura di 2 delle 3 travi longitudinali.

Risulta

n pari	*n dispari*
$X = \frac{8m}{nl}$	$X = \frac{m}{l} \frac{1}{\Sigma_i \frac{i}{n}} \left(i = 1, 2, \ldots, \frac{n-1}{2}\right)$
$P = 12 \frac{m}{nl}$	$P = \frac{m}{2l} \frac{3}{\Sigma_i \frac{i}{n}}$
$M_M = (P - X) \frac{l}{2\alpha} = \frac{2m}{n\alpha} < km$	$M_M = \frac{m}{4\alpha \Sigma_i \frac{i}{n}} < km$
$k > \frac{2}{n\alpha}$	$k > \frac{1}{4\alpha \Sigma_i \frac{i}{n}}$

L'altra configurazione possibile è esaminata in fig. 7. Essa comporta la rottura dei traversi di irrigidimento e della sola trave longitudinale di bordo caricata.

Risulta



MOMENTI LIMITI

TRAVI LONGITUD.	m
TRAVI TRASV.	K m

K > 0

P' = 2(P-X) sulla C-D
P' = -(P-X) sulla E-F

Fig. 7.

n pari

$$X = \frac{8\,m}{nl}$$

$$P = X + \frac{2\,\alpha\,k\,m}{l} = \frac{m}{l}\left[\frac{8}{n} + 2\,\alpha\,k\right]$$

$$2\,(P - X) = \frac{4\,\alpha\,k\,m}{l} < \frac{8\,m}{n\,l}$$

$$k < \frac{2}{n\,\alpha}$$

n dispari

$$X = \frac{m}{l} \cdot \frac{1}{\Sigma\,\frac{i}{n}} \left(i = 1, 2, \ldots, \frac{n-1}{2}\right)$$

$$P = X + \frac{2\alpha\,km}{l} = \frac{m}{l}\left[\frac{1}{\Sigma_i\,\frac{i}{n}} + 2k\alpha\right]$$

$$2\,(P - X) = \frac{4\,\alpha\,k\,m}{l} < \frac{m}{l} \cdot \frac{1}{\Sigma_i\,\frac{i}{n}}$$

$$k < \frac{1}{4\,\alpha\,\Sigma_i\,\frac{i}{n}}$$

Si riportano, alle pagine seguenti, per alcuni tipi di graticci più complessi, e per varie condizioni di carico, il valore del coefficiente k che garantisce, sotto le stesse ipotesi che condizionano i risultati delle applicazioni precedenti, la funzione irrigidente dei traversi fino al collasso.

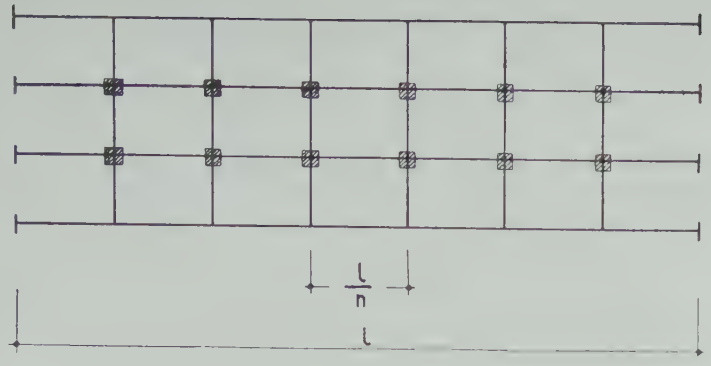
Napoli, Istituto di Scienza delle Costruzioni, Gennaio 1960.

Riassunto. — Verifica a rottura di strutture a graticcio, con particolare riferimento agli impalcati da ponte. Determinazione della rigidezza minima da assegnare alle travi trasversali perchè queste possano esplicare fino al collasso delle travi principali la loro funzione di collegamento.

Summary. — Limit design of grillages, with particular regard to bridges superstructures.

Design of minimum stiffness to be assigned to the transverse beams, so that these can explicate their connection's function until collapse of main beams.

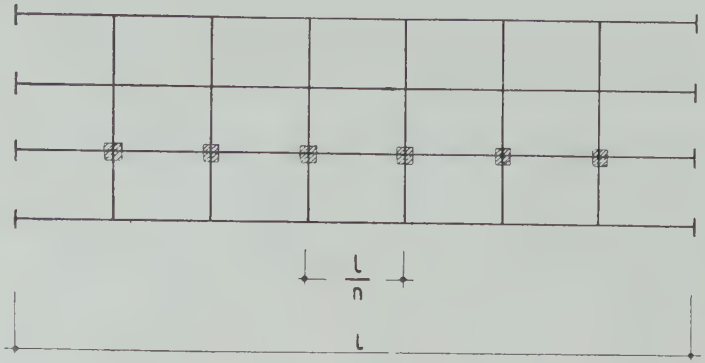
1)



$$k > \frac{8}{3n\alpha} \text{ (n pari)} \qquad k > \frac{1}{3\alpha\Sigma_i \frac{i}{n}} \text{ (n dispari)}$$

1) rottura di tutte le quattro travi longitudinali.

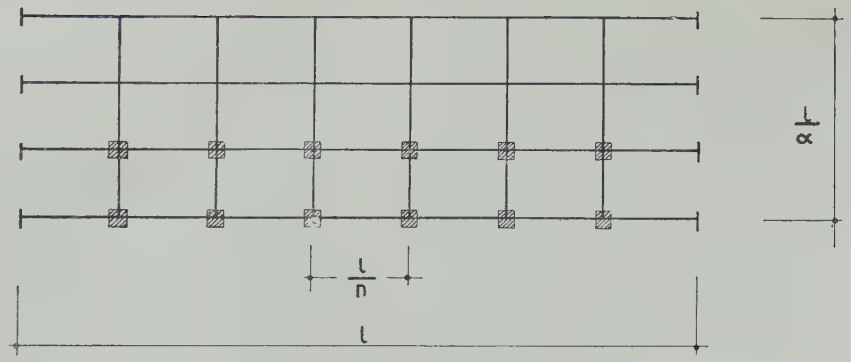
2)



$$k > \frac{8}{3n\alpha} \qquad k > \frac{1}{3\alpha\Sigma_i \frac{i}{n}}$$

2) rottura di tre travi lungitudinali.

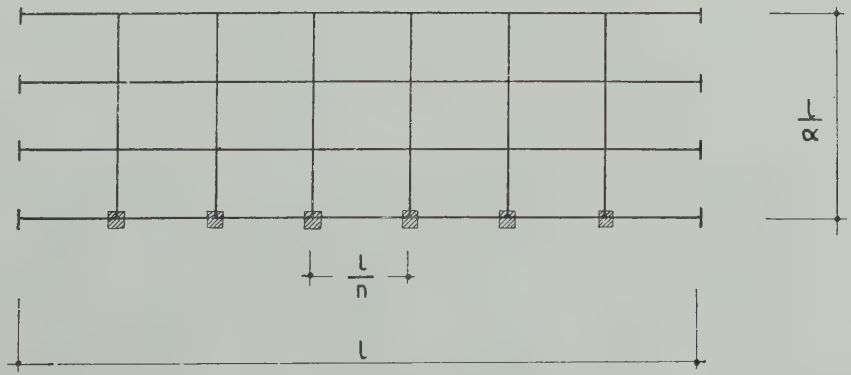
3)



$$k > \frac{8}{5n\alpha} \qquad k > \frac{1}{5\alpha\Sigma_i \frac{i}{n}}$$

3) rottura di tre travi longitudinali.

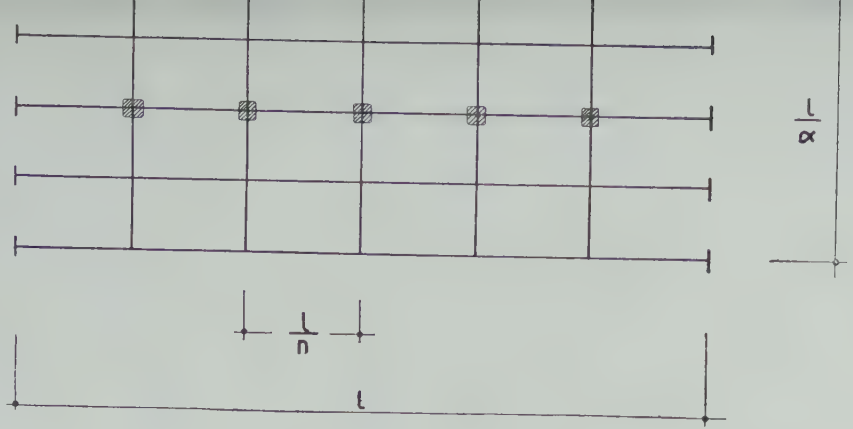
4)



$$k > \frac{8}{3n\alpha} \qquad k > \frac{1}{3\alpha\Sigma_i \frac{i}{n}}$$

4) rottura di tre travi longitudinali.

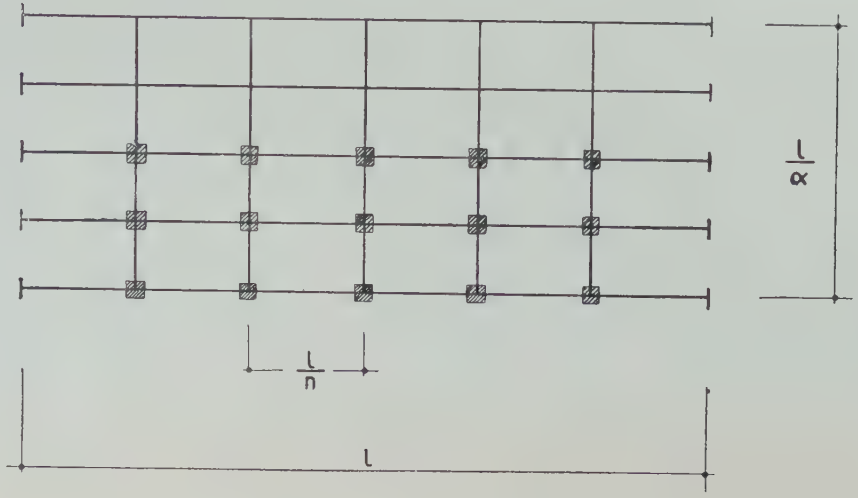
5)



$$k > \frac{6}{n\alpha} \qquad k > \frac{3}{4\,\Sigma_i \frac{i}{n} \cdot \alpha}$$

5) rottura di tutte le cinque travi longitudinali

6)



$$k > \frac{4}{3\,n\alpha} \qquad k > \frac{1}{6\,\Sigma_i \frac{i}{n} \cdot \alpha}$$

6) rottura di quattro travi longitudinali

BIBLIOGRAFIA

[1] Albenga. *Lezioni di ponti.* U.T.E.T.

[2] Courbon. *Application de la resistance des matériaux au calcul des Ponts.* Dunod, 1950.

[3] Dall'Aglio. *Sulla ripartizione del carico fra le travi longitudinali dei ponti in c. a.* « L'Ingegnere », 1953.

[4] Dall'Aglio. *Sui ponti in c. a. a travata comunque irrigidita da travi trasversali. Lo studio della ripartizione trasversale dei carichi.* « Atti e rassegna Tecnica », 1954.

[5] Dall'Aglio. *Nuove esperienze su modelli di ponte a travata semplicemente appoggiata agli estremi.* « Atti dell'Istituto di Meccanica applicata dell'Università di Padova ».

[6] Cestelli Guidi. *Esperienze sul modello di un ponte a travata in cemento armato.* « Pubblicazione n. 2 dell'Istituto di Scienza delle Costruzioni della Università di Roma ».

[7] J. Heyman. *The Plastic design of Grillages.* « Engineering », 176 (1953).

[8] J. Heyman. *The limit Design of a Transversely Loaded Square Grid.* « J. Appl. Mechanics », Vol. 19, N. 2 (1952).

[9] F. Leonhardt. W. Andra. *Die vereinfachte Trägerrostberechnung.* Stuttgart, Hoffman, 1950.

Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota XIV. Sintesi di acidi N-metil ed N-etilpirrolici *)

Nota dei dott. **Rachele Scarpati** *e* **Vincenzo Dovinola,**
presentata dal socio corrispondente **Rodolfo A. Nicolaus**

(Adunanza del dì 6 febbraio 1960)

Nel corso di indagini sulle possibili variazioni delle proprietà farmacologiche della novocaina in seguito a modificazioni apportate alla sua struttura, Blicke e Blake [1]) hanno riscontrato che la sostituzione del raggruppamento 4-amminobenzoilico con il 2-pirroilico non ne altera l'azione anestetica. D'altra parte in un lavoro precedente gli stessi autori [2]) avevano rilevato che alcuni acidi pirrolici semplici o metilati nelle posizioni α o β e comunque esterificati con i primi termini della serie degli alcoli presentavano anch'essi una azione anestetica. Inoltre McElvain [3]) ha messo in evidenza che in alcuni derivati della piperidina alchilata all'azoto questa proprietà aumenta proporzionalmente alla lunghezza della catena alchilica.

Queste considerazioni ci hanno indotto a sintetizzare alcuni esteri metilici di acidi pirrolici variamente alchilati all'azoto onde saggiarne l'azione farmacologica. Sulla attività dei composti sintetizzati verrà riferito in altra sede.

Per la preparazione degli acidi sono stati realizzati gli schemi di sintesi che riportiamo appresso.

Il monoacetale del diformilsuccinato di etile (XII) per riscaldamento a 80-100° con 2 equivalenti di acetato di etilammina in acido acetico con-

---

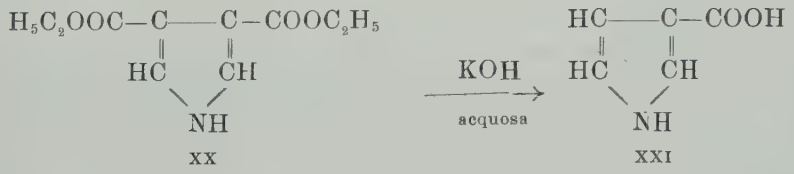
*) Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R.

1) Blicke F. F. and Blake E. S. *Local Anesthetics in the Pyrrole Series. II.* J. Am. Chem. Soc., **53**, 1015 (1931).

2) Blicke F. F. and Blake E. S. *Local Anesthetics in the Pyrrole Series I.* J. Am. Chem. Soc., **52**, 235 (1930).

3) McElvain S. M. *Piperidine derivatives. II. 1-Alkyl-3-carbetoxy-4-piperidyl benzoates.* J. Am. Chem. Soc., **48**, 2179 (1926). — McElvain S. M. *Piperidine derivatives. III. 1-Alkil-3-Carbetoxy-4-piperidyl para-amminobenzoates.* J. Am. Chem. Soc., **48**, 2239 (1926).

duce al 1-etil-3,4-dicarbetossipirrolo (XIII) il quale, presentandosi come un olio denso che bolle ad elevata temperatura con parziale decomposizione, non può essere sufficientemente purificato; restano quindi giustificati i poco soddisfacenti risultati dell'analisi riportata nella parte sperimentale. Il prodotto XIII, per saponificazione con KOH acquosa al 10%, porta esclusivamente all'acido 1-etil-3,4-pirroldicarbossilico (II) (Schema 1). A tale proposito ci sembra interessante mettere in evidenza come il composto XIII differisca nel comportamento dal corrispondente estere pirrolico non alchilato all'azoto (XX), il quale, saponificato nelle stesse condizioni, conduce all'acido 3-pirrolcarbossilico (XXI) [4]).



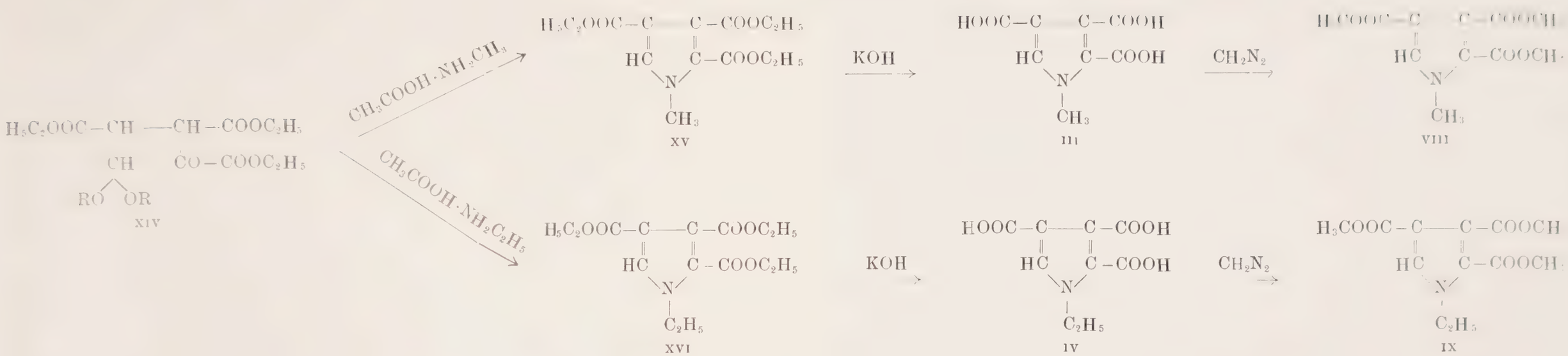
Nelle condizioni prima indicate sia l'acetato di metilammina sia l'acetato di etilammina reagiscono con l'acetale dell'etossalilformilsuccinato di etile (XIV) conducendo rispettivamente al 1-metil-2,3,4-tricarbetossipirrolo (XV) e al 1-etil-2,3,4-tricarbetossipirrolo (XVI) (Schema 2). Abbiamo potuto accertare che la reazione, almeno nel caso della ciclizzazione con acetato di metilammina, non è univoca; infatti se si sottopone il prodotto della reazione a distillazione frazionata si nota che dalla frazione a intervallo di ebollizione 195-205° a 0,7 mm si separa un solido giallo a p.f. 59-62°, cristallizzabile da etere di petrolio, che presenta una composizione percentuale diversa da quella dell'estere XV. Questo è invece isolabile, per successiva distillazione, dalla frazione ad intervallo di ebollizione 185-195° a 0,7 mm. Nel caso della ciclizzazione con acetato di etilammina la frazione a più elevato punto di ebollizione non rivela la presenza di un prodotto diverso dall'estere XVI. Questo comportamento dell'acetato di etilammina, che, almeno dal punto di vista quantitativo, è diverso da quello dell'acetato di metilammina non è facilmente interpretabile; tuttavia si può pensare che nel secondo caso intervenga qualche meccanismo di reazione che nel primo è del tutto secondario. Per saponificazione con KOH al 10% degli esteri XV e XVI e successiva acidificazione della soluzione ottenuta, precipitano i sali monopotassici degli acidi III e IV, poco solubili in acqua e da questa cristallizzabili. Da essi possono essere liberati i corrispondenti acidi 1-me-

---

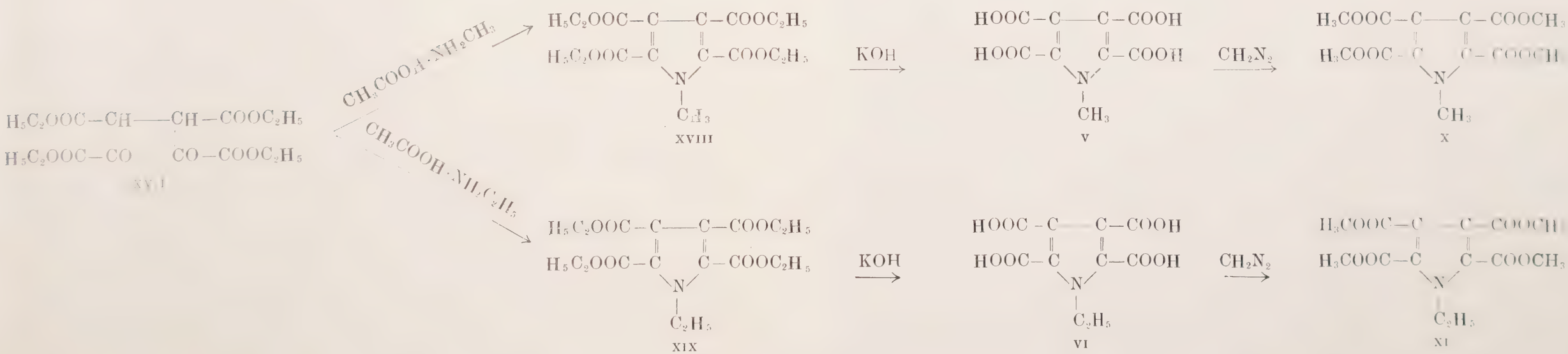
[4]) Nicolaus R. A. e Manconi L. *Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota V. Acido 2,3,4-pirroltricarbonico.* Gazz. Chim. Ital., **86**, 358 (1956).

SCHEMA 1

SCHEMA 2



SCHEMA 3



til-2,3,4-pirroltricarbossilico (III) e 1-etil-2,3,4-pirroltricarbossilico (IV) per trattamento con HCl conc. ed estrazione in continuo con etere della sospensione ottenuta.

Nelle condizioni indicate a proposito della ciclizzazione dell'acetale XII sia l'acetato di metilammina sia l'acetato di etilammina reagiscono anche con il dietossalilsuccinato di etile (XVII) (Schema 3). Anche in questi casi abbiamo rilevato che avveniva una reazione secondaria analogamente a quanto già detto a proposito della ciclizzazione dell'acetale XIV con l'acetato di metilammina; però, malgrado i numerosi tentativi di purificazione effettuati, non siamo riusciti ad ottenere gli esteri XVIII e XIX con lo stesso grado di purezza del XV [5]). Dalle frazioni a intervallo di ebollizione più elevato, dopo alcuni giorni, si separano dei solidi bianchi cristallizzabili da etere di petrolio, che presentano una composizione percentuale diversa da quella degli esteri attesi. Per saponificazione con KOH al 10% delle frazioni a intervallo di ebollizione più basso e successiva acidificazione delle soluzioni ottenute, si ottengono i sali monopotassici rispettivamente degli acidi V e VI. Il grado di purezza di questi sali è relativamente basso, tuttavia la loro purificazione può essere agevolmente condotta mediante lavaggio con alcool e con etere e successiva cristallizzazione da acqua. Dai sali così purificati possono essere successivamente liberati l'acido 1-metil-2,3,4,5-pirroltetracarbossilico (V) o l'acido 1-etil-2,3,4,5-pirroltetracarbossilico (VI) per trattamento con HCl conc. e ripetute estrazioni con acetato di etile delle sospensioni ottenute.

Proprietà comune a tutti gli acidi sintetizzati è la scarsa solubilità in etere mentre quella in acqua aumenta notevolmente col numero dei carbossili; per metilazione con diazometano si ottengono facilmente i corrispondenti esteri metilici neutri. Come quelli non alchilati dall'azoto [6]), gli acidi pirrolici in questione possono essere identificati per mezzo della cromatografia su carta utilizzando come rivelatore il sale di diazonio dell'acido solfanilico con il quale copulano in giallo in ambiente alcalino. La tecnica cromatografica si è rivelata della massima utilità durante la purificazione degli acidi e dei sali potassici (vedi parte sperimentale).

Nella Tavola 1, accanto agli Rf in vari solventi, sono riportati i punti di fusione degli acidi e quelli dei corrispondenti esteri metilici. In essa ci è sembrato utile riportare anche i dati relativi all'acido 1-metil-3,4-pirroldicarbossilico (I) descritto da Kornfeld e Jones [7]).

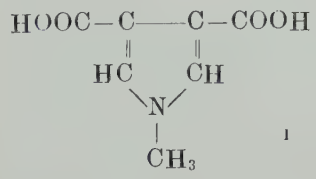
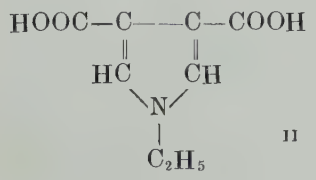
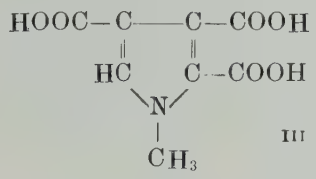
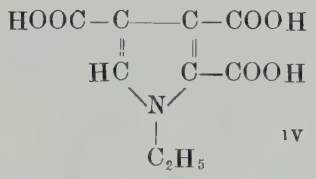
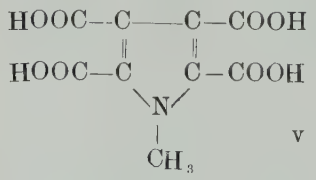
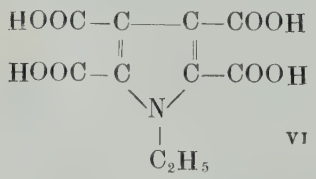
---

[5]) All'analisi quantitativa si riscontra un tenore di azoto sempre superiore a quello calcolato per gli esteri XVIII e XIX.

[6]) Nicolaus R. A. e Mangoni L. *Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota IV. Cromatografia su carta degli acidi pirrolcarbonici e applicazioni allo studio dei pigmenti neri.* Gazz. Chim. Ital., **85**, 1397 (1955).

[7]) Kornfeld E. C. e Jones R. G. *The synthesis of furan, thiophene, and pyrrole-3,4-dicarboxylic esters.* J. Org. Chem., **19**, 1671 (1954).

TAVOLA 1

	p. f.	p. f. est met.	Valori di Rf		
			Solv. A	Solv B	Solv. C
 I	275-276° con dec.		0,61	0,66	0,50
 II	228° con dec.	67-68°	0,70	0,74	0,64
 III	228-230° con dec.	163-165°	0,16	0,15	0,44
 IV	227° con dec.	92-94°	0,28	0,25	0,54
 V	230° con dec.	120-123°	0,05	0,07	0,15
 VI	222° con dec.	66-68°	0,09	0,10	0,23

Solvente A = Etanolo-NH_3 33%-Acqua (80 : 4 : 16)
Solvente B = Propanolo-NH_3 33%-Acqua (60 : 30 : 10)
Solvente C = Butanolo-Acido acetico-Acqua (60 : 15 : 25)

Sono in corso indagini atte a stabilire la struttura dei solidi che si formano contemporaneamente agli esteri pirrolici durante la ciclizzazione dell'acetale del formiletossalilsuccinato di etile con acetato di metilammina e del dietossalilsuccinato di etile con acetato di metil e di etilammina.

Parte sperimentale

Ciclizzazione del monoacetale del diformilsuccinato di etile (XII) **con acetato di etilammina:** *1-etil-3,4-dicarbetossipirrolo* (XIII).

Grammi 5 del monoacetale del diformilsuccinato di etile (XII) [7]) vengono aggiunti a gr 6,3 di una soluzione ottenuta sciogliendo gr 1,4 di etilammina in gr 4,9 di acido acetico glaciale; il liquido omogeneo formatosi si riscalda su b.m. bollente per 1 ora. Dopo raffreddamento, l'olio viscoso ottenuto si versa in un eccesso di Na_2CO_3 4N e ghiaccio e la parte insolubile viene estratta con cloroformio. Gli estratti riuniti e seccati su $MgSO_4$, dopo allontanamento del solvente, lasciano un olio bruno che si distilla a pressione ridotta. Nelle teste passa poco acetale che non ha reagito, quindi fra 140 e 160° a 0,6-0,9 mm, con parziale decomposizione, gr 4,5 di 1-etil-3,4-dicarbetossipirrolo che, purificato per ulteriore distillazione, bolle a 144-145° a 0,4 mm e si presenta come un olio denso di colore giallo paglierino.

Analisi:

	trov. %:	C 58,77;	H 7,91;	N 5,01;	OC_2H_5 40,00;
per $C_{12}H_{17}O_4N$	calc. %:	60,24;	7,16;	5,85;	37,66.

Saponificazione alcalina dell'estere XIII: *Acido 1-etil-3,4-pirroldicarbossilico* (II).

Grammi 1,2 dell'estere ottenuto dalla precedente ciclizzazione, distillato una volta sola, vengono sospesi in 10 cc di una soluzione acquosa di KOH al 10% e tenuti a ricadere fino a che tutto l'olio passa in soluzione (circa 5 ore). Dopo raffreddamento si lava la soluzione alcalina con etere e si acidifica al rosso congo con HCl conc.; lentamente precipitano gr 0,16 di un prodotto cromatograficamente puro, solubile in acetone, scarsamente solubile in acetato di etile, molto poco solubile in etere, etere di petrolio, benzolo, tetracloruro di carbonio, cloroformio; cristallizzabile da acqua, acido acetico, diossano, alcool etilico. L'acido 1-etil-3,4-pirroldicarbossilico (II), cristallizzato da etanolo, si presenta in prismi bianchi a p.f. 228° con dec.; con il rettivo di Ehrlich dà una colorazione rosso ciliegia solo a caldo.

Analisi:

	trov. %:	C 52,63;	H 5,00;	N 7,61;
per $C_8H_9O_4N$	calc. %:	52,46;	4,95;	7,65.

Metilazione con diazometano dell'acido II: *1-etil-3,4-dicarbometossipirrolo* (VII).

Grammi 0,15 di acido II vengono sospesi in 10 cc di etanolo ed addizionati di una soluzione eterea di CH_2N_2; con il procedere della reazione il solido passa in soluzione e si continua l'aggiunta del diazometano fino a persistente colorazione gialla. Dopo alcune ore, per allontanamento dei solventi a pressione ridotta, si ottiene un olio che si riprende con etere. La soluzione viene lavata con Na_2CO_3 2N e seccata su $MgSO_4$. L'allontanamento del solvente provoca la separazione di un solido bianco insolubile in acqua, solubile nei comuni solventi organici ad eccezione dell'etere di petrolio dal quale cristallizza in aghi a p.f. 67-68°.

Le rese sono quantitative.

Analisi:

	trov. %:	C 57,13;	H 6,33;	N 6,53;	OCH_3 29,06;
per $C_{10}H_{13}O_4N$	calc. %:	56,86;	6,20;	6,63;	29,38.

L'estere VII con il reattivo di Ehrlich dà colorazione rosa solo a caldo e può essere purificato anche per sublimazione a bassa pressione.

Ciclizzazione dell'acetale del formiletossalilsuccinato di etile (XIV) **con acetato di metilammina:** *1-metil-2,3,4-tricarbetossipirrolo* (XV).

Grammi 10 dell'acetale del formiletossalilsuccinato di etile (XIV) [7]) vengono aggiunti a gr 7,7 di una soluzione ottenuta sciogliendo gr 1,7 di metilammina in gr 6 di acido acetico glaciale. Si procede analogamente a come descritto a proposito dell'estere XIII. L'olio bruno ottenuto dopo allontanamento del solvente viene distillato a pressione ridotta; fra 185 e 195° a 0,7 mm si raccoglie una prima frazione (gr 4); fra 195 e 205° a 0,7 mm una seconda frazione (gr 1,6). Il prodotto raccolto a 195-205° è molto viscoso e lentamente si rapprende in un solido giallo, insolubile in acqua, che, cristallizzato da etere di petrolio, si presenta in scaglie gialle a p.f. 59-62°; la sua composizione percentuale non corrisponde a quella del 1-metil-2,3,4-tricarbetossipirrolo (XV).

La frazione raccolta nell'intervallo 185-195°, ridistillata, bolle a 150-151° a 0,2 mm e si presenta come un olio di colore giallo paglierino.

Analisi:

	trov. %:	C 55,47;	H 6,77;	N 4,86;	OC_2H_5 45,13;
per $C_{14}H_{19}O_6N$	calc. %:	56,56;	6,44;	4,71;	45,47.

Saponificazione alcalina dell'estere XV: *Acido 1-metil-2,3,4-pirroltricarbossilico* (III).

Grammi 2,2 dell'estere XV, raccolto nell'intervallo 185-195° a 0,7 mm, senza ulteriori purificazioni vengono sospesi in 24 cc di una soluzione acquosa di KOH al 10% e tenuti a ricadere per 10 ore. Dopo raffreddamento si lava la soluzione alcalina con etere e si acidifica al rosso congo con HCl conc.; precipitano gr 0,95 di un solido bianco, solubile in $NaHCO_3$, insolubile nei solventi organici, che non fonde fino a 300° e che alla combustione lascia un residuo solubile in acqua alla quale conferisce reazione alcalina. Il solido, cristallizzato da acqua, si presenta in lunghi aghi bianchi, è cromatograficamente puro e non dà colorazione con il reattivo di Ehrlich. I dati analitici confermano trattarsi del sale monopotassico dell'acido III.

Analisi:

	trov. %:	C 38,46;	H 2,55;	N 5,44;
per $C_8H_6O_6NK$	calc. %:	38,24;	2,40;	5,56.

Grammi 0,9 del sale così ottenuto, vengono sospesi in circa 5 cc di HCl conc. e la sospensione viene estratta in continuo con etere. Durante l'estrazione nel pallone di raccolta si separa un prodotto bianco cristallino mentre lentamente nella fase acquosa il solido passa in soluzione. Dopo che la fase acquosa è diventata limpida si protrae l'estrazione in continuo per 1-2 ore, quindi si allontana il solvente a bassa pressione e si ottiene, con rese quantitative, l'acido III abbastanza solubile in acetone ed in etanolo, poco solubile in etere, acetato di etile, acido acetico, insolubile in ligroina, cloroformio, tetracloruro di carbonio e benzolo. Per cristallizzazione da acqua o da diossano si presenta in lunghi aghi a p.f. 228-230° con dec. Con il reattivo di Ehrlich non dà alcuna colorazione.

Analisi:

	trov. %:	C 45,16;	H 3,55;	N 6,92;
per $C_8H_7O_6N$	calc. %:	45,08;	3,31;	6,57.

Metilazione con diazometano dell'acido III: *1-metil-2,3,4-tricarbometossipirrolo* (VIII).

Analogamente a quanto descritto per l'acido II, per metilazione con diazometano dell'acido III si ottiene, con rese quantitative, l'estere VIII poco solubile in ligroina ed in etere; solubile in cloroformio, acetato di etile, benzolo, acido acetico; cristallizzabile da etanolo, tetracloruro di carbonio, acqua e diossano. Da quest'ultimo cristallizza in aghi bianchi a p.f. 163-165°, non

dà colorazione con il reattivo di Ehrlich e può essere sublimato a bassa pressione.

Analisi:

	trov. %:	C 51,59;	H 5,34;	N 5,60;	OCH_3 36,32;
per $C_{11}H_{13}O_6N$	calc. %:	51,76;	5,13;	5,49;	36,49.

Ciclizzazione dell' acetale del formiletossalilsuccinato di etile (XIV) **con acetato di etilammina:** *1-etil-2,3,4-tricarbetossipirrolo* (XVI).

Grammi 11 dell'acetale del formiletossalilsuccinato di etile (XIV) [7]) vengono aggiunti a gr 11,6 di una soluzione ottenuta sciogliendo gr 2,6 di etilammina in gr 9 di acido acetico glaciale. Si procede poi come descritto per l'estere XIII. Per allontanamento del solvente si ottiene un olio bruno, molto viscoso che si distilla a pressione ridotta; fra 160 e 180° a 0,5 mm si raccoglie una frazione (gr 7,25), che, ridistillata, bolle a 171-175° a 0,6 mm e si presenta come un olio denso leggermente colorato in giallo.

Analisi:

	trov. %:	C 57,64;	H 6,93;	N 4,74;	OC_2H_5 42,15;
per $C_{15}H_{21}O_6N$	calc. %:	57,86;	6,80;	4,50;	43,44.

Saponificazione alcalina dell'estere XVI: *Acido 1-etil-2,3,4-pirroltricarbossilico* (IV).

Grammi 2 dell'estere XVI raccolto nell'intervallo 160-180° a 0,5 mm senza ulteriori purificazioni vengono saponificati con 20 cc di una soluzione acquosa di KOH al 10% e, seguendo le modalità già descritte per l'estere XV, si ottengono gr 0,95 del sale monopotassico dell'acido 1-etil-2,3,4-pirroltricarbossilico cromatograficamente puro, che non dà colorazione con il reattivo di Ehrlich. Il prodotto, cristallizzato da acqua, si presenta in lunghi aghi bianchi.

Analisi:

	trov. %:	C 40,92;	H 3,13;	N 5,30;
per $C_9H_8O_6NK$	calc. %:	40,75;	3,39;	5,28.

Dal sale monopotassico dell'acido 1-etil-2,3,4-pirroltricarbossilico così ottenuto si passa, con rese quantitative, all'acido IV seguendo le operazioni già descritte per il sale monopotassico dell'acido 1-metil-2,3,4-pirroltricarbossilico.

L'acido IV è abbastanza solubile in acetone, molto poco solubile in acetato di etile, etere, ligroina, cloroformio, tetracloruro di carbonio e benzolo,

cristallizzabile da acqua, acido acetico, diossano ed etanolo. Per cristallizzazione da quest'ultimo solvente si presenta in aghi bianchi a p.f. 227° con dec. Reagisce debolmente e solo a caldo con il reattivo di Ehrlich.

Analisi:

	trov. %:	C 47,55;	H 3,98;	N 6,19;			
per $C_9H_9O_6N$	calc. %:	47,58;	3,99;	6,17.			

Metilazione con diazometano dell'acido IV: *1-etil-2,3,4-tricarbometossipirrolo* (IX).

Analogamente a quanto descritto per l'acido II, per metilazione con diazometano dell'acido IV si ottiene, con rese quantitative, l'estere IX insolubile in acqua, solubile nei comuni solventi organici ad eccezione dell'etere di petrolio dal quale cristallizza in aghi a p.f. 92-94°. Sublima a bassa pressione e non dà colorazione col reattivo di Ehrlich.

Analisi:

	trov. %:	C 53,33;	H 5,58;	N 5,28;	OCH_3 34,12;		
per $C_{12}H_{15}O_6N$	calc %:	53,53;	5,62;	5,20;	34,58.		

Ciclizzazione del dietossalilsuccinato di etile (XVII) **con acetato di metilammina.**

Grammi 10 di dietossalilsuccinato di etile (XVII) [8]) vengono aggiunti a gr 7,4 di una soluzione ottenuta sciogliendo gr 1,6 di metilammina in gr 5,8 di acido acetico glaciale. Si procede analogamente a come descritto a proposito dell'estere XIII. L'olio bruno ottenuto dopo allontanamento del solvente viene distillato a pressione ridotta: fra 180 e 195° a 0,4 mm si raccoglie una prima frazione (gr 3); fra 195 e 205° a 0,4 mm una seconda frazione (gr 0,7). Il prodotto raccolto a 195-205° a 0,4 mm si rapprende lentamente in un solido che, cristallizzato da ligroina, si presenta in aghi bianchi a p.f. 116-118°; la sua composizione percentuale non corrisponde a quella del 1-metil-2,3,4,5-tetracarbetossipirrolo (XVIII).

Poichè qualunque tentativo di ulteriore purificazione della frazione ad intervallo di ebollizione 180-195° a 0,4 mm si è rivelato infruttuoso, dopo una prima distillazione si è proceduto direttamente alla saponificazione.

---

[8]) Vitale A., Piattelli M. e Nicolaus R. A. *Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota XIII. Sulla preparazione dell'acido 2,3,4,5-pirroltetracarbonico.* Rend. Acc. Sc. Fis. Napoli, serie 4, **26**, 267 (1959).

Saponificazione alcalina della frazione ad intervallo di ebollizione 180-195° a 0,4 mm: *Acido 1-metil-2,3,4,5-pirroltetracarbossilico* (V).

Grammi 3 dell'olio raccolto nell'intervallo 180-195° a 0,4 mm vengono sospesi in 40 cc di una soluzione acquosa di KOH al 10% e tenuti a ricadere per 10 ore. Dopo raffreddamento si lava la soluzione con etere e si acidifica al rosso congo con HCl conc. Con notevole lentezza [9]) precipitano gr 1,8 di un solido grigiastro insolubile nei solventi organici, solubile in $NaHCO_3$ con sviluppo di CO_2, che non fonde fino a 300° e che alla combustione lascia un residuo solubile in acqua alla quale conferisce reazione nettamente alcalina. L'analisi cromatografica eseguita con metodo discendente e su carta Whatman N. 1, usando come rivelatore DZA [10]), ha dato i seguenti risultati:

in Butanolo-Acido Acetico-Acqua (60 : 15 : 25)

intensa macchia gialla a Rf 0,15
piccola macchia gialla a Rf 0,41
intensa macchia gialla a Rf 0,67

in Etanolo-Ammoniaca 33%-Acqua (80 : 4 : 16)

intensa macchia gialla a Rf 0,05
piccola macchia gialla a Rf 0,19
intensa macchia gialla a Rf 0,30

In seguito a lavaggio in due riprese con poco alcool e successivamente con etere il prodotto a Rf 0,67 in But. Ac. Ac./Acq. ed a Rf 0,30 in Et./Amm./Acq. passa in soluzione. Restano gr 1,35 di un solido che, cristallizzato da acqua, si presenta in aghi bianchi, è cromatograficamente puro, conserva le proprietà del prodotto grezzo e dà debolmente, solo a caldo, la reazione di Ehrlich.

---

[9]) All'atto della acidificazione la soluzione rimane limpida e solo dopo qualche ora comincia a intorbidarsi. A distanza di circa 12 ore si ottiene un'apprezzabile quantità di precipitato, mentre una separazione completa avviene solo dopo 2 settimane. D'altra parte dei tentativi di separare l'acido mediante estrazione in continuo con vari solventi si sono rivelati infruttuosi in quanto si solubilizzano a preferenza prodotti secondari.

[10]) Si spruzza il cromatogramma prima con una soluzione del sale di diazonio dell'acido solfanilico e poi, dopo breve tempo, con NaOH 0,2N come è stato più volte ricordato.

Analisi:

	trov. %:	C 36,75;	H 2,22;	N 4,71;
per $C_9H_6O_8NK$	calc. %:	36,61;	2,05;	4,74.

Grammi 1 del sale monopotassico dell'acido 1-metil-2,3,4,5-pirroltetracarbossilico, così purificato, vengono sospesi in 5 cc di HCl conc. Si estrae la sospensione ottenuta con acetato di etile diluendo man mano che l'estrazione procede; quando la fase acquosa è diventata limpida si continua a lungo l'estrazione. Gli estratti riuniti e seccati su $MgSO_4$ per evaporazione lasciano separare gr 0,75 dell'acido V; questo, solubile in acqua, diossano, etanolo, acetato di etile, acetone, dimetilformammide, insolubile in etere, cloroformio, tetracloruro di carbonio, benzolo e ligroina, può essere purificato, previo lavaggio con etere, per dissoluzione in acetato di etile e precipitazione con etere di petrolio. Si presenta in piccoli cristalli bianchi contenenti una molecola di acqua di cristallizzazione, con il reattivo di Ehrlich dà una colorazione rosa solo a caldo e presenta p.f. 230° con dec.

Analisi:

	trov. %:	C 39,52;	H 3,42;	N 5,11;
per $C_9H_7O_8N \cdot H_2O$	calc. %:	39,28;	3,30;	5,09.

Metilazione con diazometano dell'acido V: *1-metil-2,3,4.5-tetracarbometossipirrolo* (X).

L'acido V per metilazione con diazometano si trasforma nell'estere X solubile in acetato di etile, cloroformio, benzolo, acetone, diossano, acido acetico, scarsamente solubile in etere, etanolo, tetracloruro di carbonio, che cristallizza da acqua o da ligroina in lunghi aghi bianchi a p.f. 120-123°. Non dà colorazione con il reattivo di Ehrlich e sublima a bassa pressione.

Analisi:

	trov. %:	C 49,98;	H 4,75;	N 4,66;	OCH_3 39,68;
per $C_{13}H_{15}O_8N$	calc. %:	49,84;	4,83;	4,47;	39,62.

Ciclizzazione del dietossalisuccinato di etile (XVII) **con acetato di etilammina.**

Grammi 11 di dietossalilsuccinato di etile (XVII) [8]) vengono aggiunti a gr. 11,4 di una soluzione ottenuta sciogliendo gr 2,6 di etilammina in gr 8,8 di acido acetico glaciale. Si procede analogamente a come descritto a proposito dell'estere XIII. L'olio bruno ottenuto dopo allontanamento del solvente viene distillato a pressione ridotta; fra 155 e 175° a 0,3 mm si raccoglie una prima frazione (gr 3,1); fra 175 e 195° a 0,3 mm una seconda fra-

zione (gr 1,58). Il prodotto raccolto a 175-195° a 0,3 mm è molto viscoso e lentamente si rapprende in un solido che, cristallizzato da etere di petrolio, si presenta in aghi bianchi a p.f. 83-85°; la sua composizione percentuale non corrisponde a quella del 1-etil-2,3,4,5-tetracarbetossipirrolo (XIX).

Poichè, analogamente a quanto osservato nel caso della ciclizzazione con acetato di metilammina, qualunque tentativo di ulteriore purificazione della frazione ad intervallo di ebollizione 155-175° a 0,3 mm si è rivelato infruttuoso, dopo una prima distillazione essa è stata sottoposta direttamente alla saponificazione.

Saponificazione alcalina della frazione ad intervallo di ebollizione 155-175° a 0,3 mm: *Acido 1-etil-2,3,4,5-pirroltetracarbossilico* (VI).

Grammi 3 dell'olio raccolto nell'intervallo 155-175° a 0,3 mm vengono sospesi in 40 cc di una soluzione acquosa di KOH al 10% e tenuti a ricadere per 10 ore. Dopo raffreddamento si lava la soluzione con etere e si acifica al rosso congo con HCl conc. Con notevole lentezza [9]) precipitano gr. 1,4 di un solido grigiastro insolubile nei solventi organici, solubile in $NaHCO_3$ con sviluppo di CO_2, che non fonde fino a 300° e che alla combustione lascia un residuo insolubile in acqua alla quale conferisce reazione nettamente alcalina. L'analisi cromatografica, eseguita con metodo discendente su carta Whatman N. 1 usando come rivelatore DZA [10]), ha dato i seguenti risultati:

in Butanolo-Acido Acetico-Acqua (60 : 15 : 25)

Intensa macchia gialla a Rf 0,23
piccola macchia gialla a Rf 0,54
intensa macchia gialla a Rf 0,88

in Etanolo-Ammoniaca 33%-Acqua (80 : 4 : 16)

intensa macchia gialla a Rf 0,09
piccola macchia gialla a Rf 0,27
intensa macchia gialla a Rf 0,46

In seguito a lavaggi con alcool e con etere, come già descritto a proposito del sale monopotassico dell'acido V, il prodotto a Rf 0,88 in But./Ac. Ac./Acq. ed a Rf 0,46 in Et./Amm./Acq. passa in soluzione. Restano gr 0,8 di un solido che, cristallizzato da acqua, si presenta in aghi bianchi cromatograficamente puri. Esso conserva le proprietà del prodotto grezzo e dà debolmente, solo a caldo, la reazione di Ehrlich.

Analisi:

	trov. %:	C 39,04;	H 2,77;	N 4,56;
per $C_{10}H_8O_8NK$	calc.%:	38,83;	2,60;	4,53.

Grammi 0,7 del sale monopotassico dell'acido 1-etil-2,3,4,5-pirroltetracarbossilico, così purificati, vengono trattati analogamente a come descritto per il sale monopotassico dell'acido V onde ottenere l'acido 1-etil-2,3,4,5-pirroltetracarbossilico (VI).

Questo presenta le stesse solubilità dell'acido V e può essere purificato per dissoluzione in acetato di etile e precipitazione con etere di petrolio; si ottengono piccoli cristalli bianchi, contenenti una molecola di acqua di cristallizzazione. Con il reattivo di Ehrlich dà una debole colorazione solo a caldo e presenta p.f. 222° con dec.

Analisi:

	trov. %:	C 41,27;	H 4,23;	N 4,49;
per $C_{10}H_9O_8N \cdot H_2O$	%:	41,53;	3,83;	4,84.

Metilazione con diazometano dell'acido VI: *1-etil-2,3,4,5-tetracarbometossipirrolo* (XI).

L'acido VI per metilazione con diazometano si trasforma nell'estere XI, che cristallizza in aghi bianchi da acqua o da etere di petrolio ed è abbastanza solubile negli altri solventi organici. Sublima a bassa pressione, non dà colorazione con il reattivo di Ehrlich e presenta p.f. 66-68°.

Analisi:

	trov. %:	C 51,53;	H 5,49;	N 4,43;	OCH_3 37,18;
per $C_{14}H_{17}O_8N$	calc. %:	51,37;	5,24;	4,28;	37,92.

Cromatografia su carta

Le cromatografie degli acidi sintetizzati sono state eseguite su carta Whatman N. 1 ed in diversi solventi usando la tecnica discendente; il cammino percorso dal solvente è stato di circa 30 cm.

Su carta sono stati portati 0,02 cc di soluzioni ottenute sciogliendo 10 mg. di acidi in 10 cc di acqua. Nei casi di scarsa solubilità si è aggiunta una goccia di NH_3 acquosa al 33%.

Come rivelatore si è usato DZA [10]) ottenendosi delle macchie gialle che col tempo diventano più intense.

I solventi usati ed i valori di Rf riscontrati sono riportati nella Tavola 1.

Napoli, Istituto di Chimica Organica dell'Università, 3 Febbraio 1960.

Riassunto. — Si riferisce sulla sintesi di alcuni acidi N-alchil-pirrolcarbossilici e dei relativi esteri metilici preparati allo scopo di saggiare le proprietà farmacologiche di questi ultimi.

Summary. — Synthesis of N-alkyl-pyrrolecarboxylic acids and their methyl esters, prepared for pharmacological tests, is described.

Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota XV. Determinazione di nuovi Rf.

Nota del dott. **Vincenzo Dovinola**, *presentata dal socio corr.* **R. A. Nicolaus**

(Adunanza del dì 6 febbraio 1960)

Le varie tecniche cromatografiche costituiscono uno dei più validi mezzi di ricerca in quanto rendono possibile la risoluzione, ben difficilmente realizzabile per altra via, di miscele assai complesse.

Fra queste la cromatografia su carta offre il vantaggio di richiedere una tecnica piuttosto semplice e di eseguire dette risoluzioni in scala molto ridotta. Essa permette infatti il riconoscimento di sostanze in concentrazioni piccolissime e determinabili solo con difficoltà con altri metodi. Si è rivelata dunque molto utile nelle indagini sulla struttura delle sostanze naturali mediante degradazioni ossidative avendo reso attuabili accurate analisi delle miscele ove il riconoscimento di un prodotto, anche se ottenuto con rese basse, può essere di alto interesse strutturistico.

Allo scopo di portare un contributo a un tale metodo di indagine sulla struttura di sostanze naturali a scheletro pirrolico, ci è sembrato interessante estendere lo studio cromatografico degli acidi pirrolcarbossilici.

Le cromatografie sono state condotte, con metodo discendente, in diversi solventi ed usando strisce di carta Whatman N. 1 della lunghezza di 40 cm. Il cammino percorso dal solvente è stato di circa 25 cm.

Su carta sono stati portati 0,01-0,02 cc di soluzioni preparate sciogliendo 10 mg di acido in 10 cc di alcool 95° oppure, nei casi di scarsa solubilità del prodotto, in 10 cc di acqua alcalinizzati con una goccia di NH_3 acquosa al 33%.

Dopo la migrazione del solvente, durata circa 12 ore, i fogli sono stati esposti all'aria fino a completa secchezza indi, per rivelare le macchie, spruzzati con una soluzione leggermente acida per HCl del sale di diazonio dell'acido solfanilico [1] e, dopo due o tre minuti, con NaOH 0,8 N.

Riportiamo, insieme alle colorazioni ottenute con detto reattivo, i valori degli Rf così determinati e, per un migliore esame comparativo, anche alcuni già noti in letteratura [2]. A tal punto ci sembra utile porre in rilievo che, data la variabilità dei valori riportati con le condizioni sperimentali, nello schema seguente si intende riferire solo sul loro ordine di grandezza onde facilitare la scelta di un solvente per l'analisi di una miscela.

Per la nomenclatura si è fatto riferimento all'anello pirrolico:

Acidi	Valori di Rf					Colore delle macchie
	A	B	C	D	E	
Acido 2-pirrolcarbossilico (I)	0,65		0,12		0,89	
Acido 3-pirrolcarbossilico (II)	0,60	0,48	0,04	0,29	0,80	R.
Acido 2,5-pirroldicarbossilico (III)	0,47		0,00		0,79	
Acido 2,3-pirroldicarbossilico (IV)	0,72		0,17		0,43	
Acido 2,4-pirroldicarbossilico (V)	0,35	0,23	0,00	0,07	0,72	R.
Acido 3,4-pirroldicarbossilico (VI)	0,67	0,58	0,11	0,44	0,52	R.
Acido 2,3,5-pirroltricarbossilico (VII)	0,54	0,29	0,00	0,46	0,36	R.
Acido 2,3,4-pirroltricarbossilico (VIII)	0,12		0,00		0,40	
Acido 2,3,4,5-pirroltetracarbossilico (IX)	0,15	0,06	0,00	0,02	0,49	R.
Acido 5-metil-2-pirrolcarbossilico (X)	0,64		0,18		0,86	
Acido 5-metil-3-pirrolcarbossilico (XI)	0,56	0,56	0,09	0,11	0,84	G. Ar.
Acido 2-metil-3-pirrolcarbossilico (XII)	0,57	0,58	0,08	0,39	0,85	G. Ar.
Acido 4-metil-2-pirrolcarbossilico (XIII)	0,65	0,72	0,18	0,55	0,85	V.
Acido 4-metil-3-pirrolcarbossilico (XIV)	0,59	0,60	0,08	0,40	0,84	V.
Acido 3-metil-2-pirrolcarbossilico (XV)	0,64		0,19		0,90	
Acido 4-metil-2,3-pirroldicarbossilico (XVI)	0,71	0,40	0,24	0,60	0,57	V.
Acido 5-metil-2,4-pirroldicarbossilico (XVII)	0,37	0,30	0,00	0,01	0,78	G.
Acido 2-metil-3,4-pirroldicarbossilico (XVIII)	0,67	0,69	0,15	0,52	0,71	G. Ar.
Acido 3-metil-2,4-pirroldicarbossilico (XIX)	0,33		0,00		0,79	
Acido 3-metil-2,5-pirroldicarbossilico (XX)	0,44	0,41	0,00	0,18	0,81	V.
Acido 5-metil-2,3-pirroldicarbossilico (XXI)	0,37	0,75	0,00	0,59	0,78	G.
Acido 5-metil-2,3,4-pirroltricarbossilico (XXII)	0,23	0,14	0,00	0,04	0,34	G.
Acido 4-metil-2,3,5-pirroltricarbossilico (XXIII)	0,46	0,24	0,00	0,13	0,30	V.
Acido 1-metil-3,4-pirroldicarbossilico (XXIV)	0,60	0,66	0,12	0,46	0,50	G.
Acido 1-metil-2,3,4-pirroltricarbossilico (XXV)	0,16	0,15	0,00	0,06	0,44	G.
Acido 1-metil-2,3,4,5-pirroltetracarbossilico (XXVI)	0,05	0,07	0,00	0,01	0,15	G.
Acido 1-etil-3,4-pirroldicarbossilico (XXVII)	0,70	0,75	0,22	0,59	0,64	G.
Acido 1-etil-2,3,4-pirroltricarbossilico (XXVIII)	0,28	0,25	0,00	0,13	0,54	G.
Acido 1-etil-2,3,4,5-pirroltetracarbossilico (XXIX)	0,09	0,10	0,00	0,02	0,23	G.
Acido 3-etil-2-pirrolcarbossilico (XXX)	0,72			0,69	0,91	
Acido 3-etil-2,4-pirroldicarbossilico (XXXI)	0,39			0,15	0,88	
Acido 3-etil-2,5-pirroldicarbossilico (XXXII)	0,48	0,56	0,00	0,29	0,87	R. V.
Acido 3-metil-4-propionico-2,5-pirroldicarbossilico (XXXIII)	0,28	0,67	0,00	0,05	0,86	R.

Acidi	Valori di Rf					Colore delle macchie
	A	B	C	D	E	
Acido 4-etil-2,3,5-pirroltricarbossilico (XXXIV)	0,51		0,00	0,24	0,54	
Acido 3-metil-4-etil-2,5-pirroldicarbossilico (XXXV)	0,59	0,28	0,05	0,49	0,94	R.
Acido 3-metil-4-acetil-2,5-pirroldicarbossilico (XXXVI)	0,46	0,57	0,02	0,28	0,79	R. Ar.
Acido 3-acetico-4-propionico-2,5-pirroldicarbossilico (XXXVII)	0,06	0,19	0,00	0,01	0,58	V.
Acido 3-metil-4-cian-2,5-pirroldicarbossilico (XXXVIII)	0,53	0,58	0,01	0,26	0,74	R. Ar.
Acido 3-etil-4-cian-2,5-pirroldicarbossilico (XXXIX)	0,54	0,67	0,05	0,32	0,82	G. Ar.
Acido 4-propionico-2,3,5-pirroltricarbossilico (XL)	0,24	0,13	0,04	0,03	0,46	V.
Acido 3-cian-4-propionico-2,5-pirroldicarbossilico (XLI)	0,46	0,33	0,00	0,06	0,70	R. Ar.
Acido 5-metil-4-amil-2-pirrolcarbossilico (XLII)	0,84		0,50		0,94	
Acido 5-metil-4-ottil-2-pirrolcarbossilico (XLIII)	0,85	0,92	0,67	0,82	0,96	G.
Acido 5-metil-4-nonil-2-pirrolcarbossilico (XLIV)	0,86	0,92	0,72	0,83	0,96	G.
Acido 5-metil-4-decil-2-pirrolcarbossilico (XLV)	0,86	0,92	0,73	0,82	0,96	G.
Acido 3-etil-4-bromo-2,5-pirroldicarbossilico (XLVI)	0,55	0,71	0,03	0,40	0,88	R. V.
Acido 2-metil-4,5-dicarbetossi-3-pirrolacrilico (XLVII)	0,82	0,80	0,36	0,68	0,90	G. Ar.
Acido 5-metil-3-carbetossi-4-acrilico-2-pirrolcarbossilico (XLVIII)	0,54	0,55	0,00	0,20	0,81	V.
Acido 5-metil-4-acrilico-2,3-pirroldicarbossilico (XLIX)	0,27				0,44	
Acido 5-metil-3-carbetossi-4-propionico-2-pirrolcarbossilico (L)	0,52	0,55	0,00	0,23	0,91	G.
Acido 5-metil-4-propionico-2,3-pirroldicarbossilico (LI)	0,51	0,44	0,00	0,41	0,63	G.
Acido 4,5-dicarbetossi-3-propionico-2-pirrolcarbossilico (LII)	0,70	0,74	0,05	0,20	0,90	G.
Acido 3-carbetossi-4-propionico-2,5-pirroldicarbossilico (LIII)	0,36	0,36	0,00	0,09	0,83	R. V.
Acido 3-metil-5-bromo-2,4-pirroldicarbossilico (LIV)	0,28	0,35	0,00	0,11	0,88	R.
Acido 4-metil-5-carbetossi-2-bromo-3-pirrolcarbossilico (LV)	0,75	0,82	0,49	0,65	0,93	G. Ar.
Acido 3-metil-4-carbetossi-5-bromo-2-pirrolcarbossilico (LVI)	0,76	0,87	0,65	0,72	0,93	G.
Acido 3-metil-5-cloro-2,4-pirroldicarbossilico (LVII)			0,00		0,89	
Acido 4-metil-5-carbetossi-2-cloro-3-pirrolcarbossilico (LVIII)	0,76	0,82	0,47	0,68	0,94	G.

Nuovi coloranti a dispersione.

Nota I. - Monoazoici gialli contenenti gruppi uretanici.

Nota del dott. **Bruno J. R. Nicolaus**, *presentata dal socio* **G. Malquori**

(Adunanza del dì 5 marzo 1960)

I gruppi idrossilici presenti nella cellulosa hanno una funzione determinante sulla affinità dei coloranti e logicamente la acetilcellulosa quale estere della cellulosa differisce in maniera notevole dalla cellulosa nelle sue proprietà tintorie.

Tra i vari coloranti per cotone, lana e seta conosciuti vi sono pochi esemplari a carattere basico, acido o mordente i quali posseggono una scarsa affinità per l'acetilcellulosa e che furono anche usati agli inizi a questo scopo benchè i risultati fossero molto poco soddisfacenti [1].

Dopo un trattamento preliminare con l'etere monoetilico del glicol etilenico, l'acetilcellulosa può venire tinta benchè solo in tonalità molto chiare con alcuni coloranti diretti o acidi [2].

Un altro metodo atto a tingere l'acetilcellulosa è di saponificare i gruppi acetilici in superficie con alcali a caldo e di colorare la cellulosa così rigenerata con coloranti adatti per la cellulosa o la viscosa. Quest'ultimo metodo dà risultati poco riproducibili e facilmente danneggia la fibra cosicchè non viene usato che raramente in casi speciali [3].

I coloranti a dispersione rappresentano una classe di coloranti insolubili in acqua e solubili in solventi organici che furono introdotti per colorare l'acetilcellulosa da sospensione acquosa.

Già l'Alizarina ed alcuni coloranti affini vennero a suo tempo applicati da sospensione, ma su materiale previamente conciato; i coloranti a dispersione sono stati i primi a venire applicati da sospensione acquosa direttamente su di una fibra [4-7].

I coloranti a dispersione sono generalmente solubili in solventi organici, specialmente acetato di etile o acetone e posseggono grande affinità per l'acetilcellulosa nella quale essi durante il procedimento di tintura si sciolgono formando una soluzione solida omogenea [8-13].

Di importanza essenziale per l'ottenimento di colorazioni profonde ed unite è il grado di dispersione dei coloranti nei bagni di tintura [14-16] ed il diametro massimo delle particelle non dovrebbe superare i 4 μ.

Per ridurre i coloranti ad un grado di dispersione tale sono stati svi-

luppati numerosi metodi e sintetizzati un gran numero di sostanze colloidalizzanti [17-24].

La nuova tecnica di colorazione da dispersione è stata coronata da gran successo ed oggi questa classe di coloranti è la più importante per la colorazione non solo dell'acetilcellulosa ma anche di molte altre fibre sintetiche come per esempio le poliammidiche, poliacrilnitriliche e poliestere.

Lo sviluppo di questa classe di coloranti viene illustrata dai seguenti dati: la produzione negli Stati Uniti di America è salita da 1,2 millioni di libbre nel 1934 a 8,4 millioni di libbre nel 1951 pari a 4,5% della produzione totale di tutte le altre classi di coloranti [25]. Questi dati sono oggi di gran lunga sorpassati.

Parte generale.

La meta che ci eravamo prefissi all'inizio del nostro lavoro consisteva nello sviluppare una serie di coloranti con alto potere di fissaggio atti a tingere l'acetilcellulosa, le fibre poliammidiche e poliestere in gradazioni di colore dal giallo fino al blù possedenti alte solidità al lavaggio ed alla luce.

Infatti i vari coloranti attualmente in commercio non posseggono queste qualità riunite in un individuo ed inoltre in seguito al grande sviluppo delle fibre sintetiche nel dopoguerra ed alle loro nuove svariate applicazioni, le esigenze poste dalla pratica ai coloranti tendeva e tende tuttora sempre più verso prodotti a solidità massime.

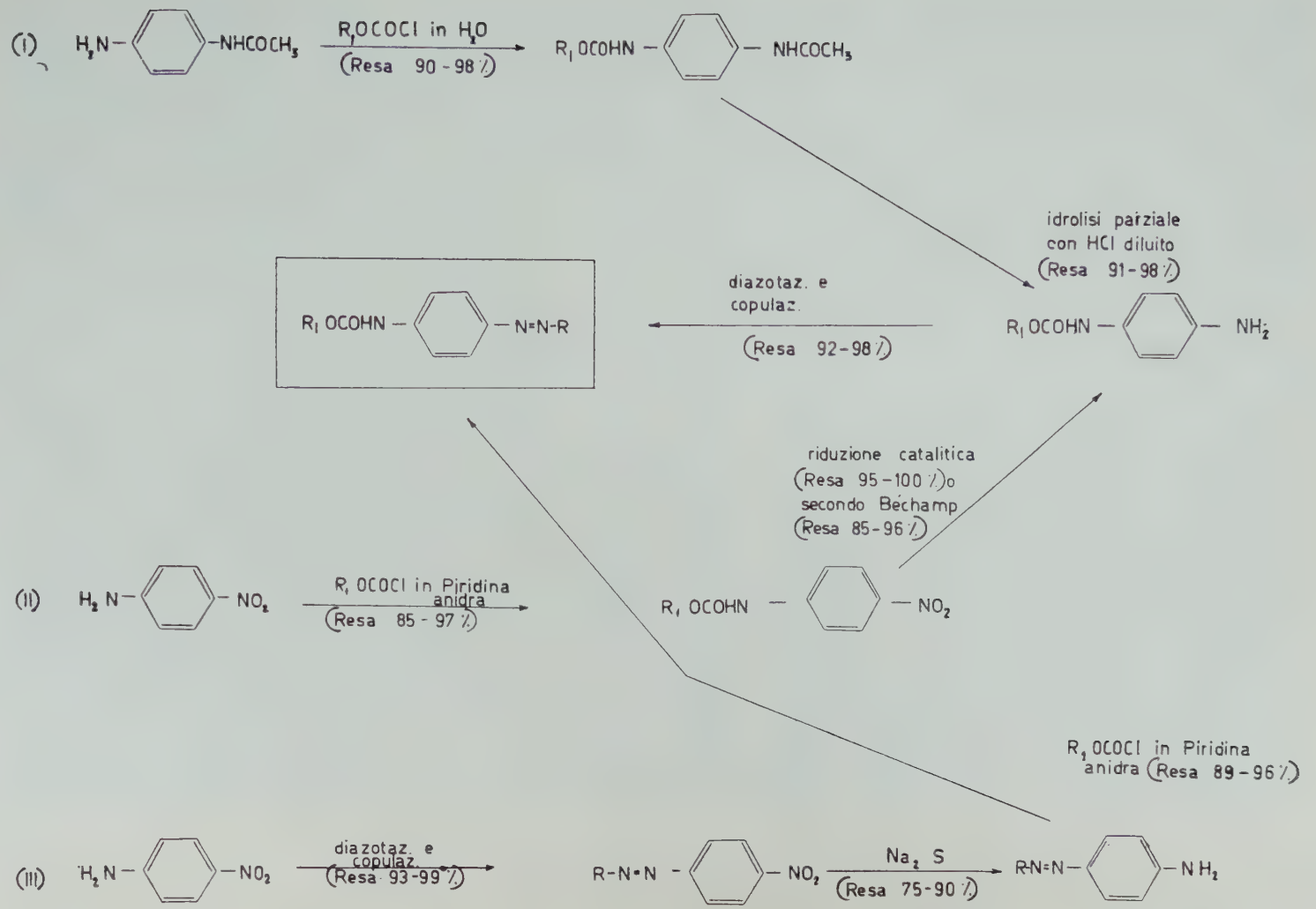
In questa comunicazione riferiamo su un nuovo tipo di coloranti di tinta gialla, che posseggono queste tre proprietà di cui sopra. Questi posseggono la formula

nella quale significano R_1 un radicale alchilico od arilico e R un radicale fenilico eventualmente sostituito ulteriormente da gruppi non ionici. I nuovi coloranti sono caratterizzati da alta solubilità in acetato di etile ed acetone e da grande affinità per l'acetilcellulosa, le fibre poliammidiche e poliestere sintetiche. Il carattere prettamente lipofilo di queste sostanze come la grande affinità per l'acetilcellulosa vengono ovviamente determinate dal gruppo uretanico il quale conferisce al colorante anche la sua eccezionale solidità al lavaggio e contribuisce alla alta solidità alla luce.

Ai coloranti sopradetti siamo giunti attraverso tre differenti metodi di sintesi riassunti nella Tavola I.

L'acilazione della p-aminoacetanilide secondo il metodo I della Tavola I

TAVOLA I.


(I)
$H_2N-C_6H_4-NHCOCH_3$
R_1OCOCl in H_2O
(Resa 90 - 98 %)
$R_1OCOHN-C_6H_4-NHCOCH_3$
idrolisi parziale
con HCl diluito
(Resa 91 - 98 %)
$R_1OCOHN-C_6H_4-NH_2$
diazotaz. e
copulaz.
(Resa 92 - 98 %)
$R_1OCOHN-C_6H_4-N=N-R$
riduzione catalitica
(Resa 95 - 100 %)o
secondo Béchamp
(Resa 85 - 96 %)
(II)
$H_2N-C_6H_4-NO_2$
R_1OCOCl in Piridina
anidra
(Resa 85 - 97 %)
$R_1OCOHN-C_6H_4-NO_2$
R_1OCOCl in Piridina
anidra (Resa 89 - 96 %)
(III)
$H_2N-C_6H_4-NO_2$
diazotaz. e
copulaz.
(Resa 93 - 99 %)
$R-N=N-C_6H_4-NO_2$
Na_2S
(Resa 75 - 90 %)
$R-N=N-C_6H_4-NH_2$

è stata effettuata con successo in sospensione acquosa a freddo ottenendo ottime rese. Alle condizioni scelte la reazione col gruppo amminico primario avviene molto più rapidamente della idrolisi dell'etere dell'acido clorocarbonico e solo un minimo eccesso di mezzo acilante è necessario per ottenere il massimo della resa [cfr. invece 26-28].

Importante per il buon andamento della reazione è il grado di dispersione dell'ammina e l'aggiunta graduale dell'etere dell'acido clorocarbonico.

La susseguente Tavola II contiene una serie di acilamine che abbiamo ottenute secondo il metodo I della Tavola I.

Gli esteri dell'acido clorocarbonico necessari per le acilazioni eseguite sono stati preparati per introduzione di fosgene negli alcooli corrispondenti a freddo [cfr. 29-31]. L'estere fenilico dell'acido clorocarbonico è stato sintetizzato per azione di fosgene sul fenolato di sodio sospeso in toluene [cfr. 32-33].

Non è stato necessario distillare gli esteri dell'acido clorocarbonico così ottenuti dato che l'andamento della reazione è molto unitario e le piccole quantità di estere neutro che si formano per reazione secondaria tra l'estere dell'acido clorocarbonico formato e l'alcool ancora presente vengono poi eliminate nel corso delle susseguenti reazioni]cfr. 34-35[.

In presenza di medie concentrazioni di acido cloridrico il gruppo acetilico viene, come abbiamo scoperto, idrolizzato a caldo selettivamente (metodo I Tavola I) [cfr. invece 36-37], essendo in queste condizioni il gruppo uretanico sorprendentemente stabile [cfr. invece 38-39]. A concentrazioni di acido superiori al 15% o temperature superiori ai 100° il gruppo uretanico viene anche aggredito. Ad idrolisi effettuata in generale i cloridrati delle ammine primarie formate sono cristallizzati a freddo; l'isolamento di questi non è stato in linea di massima necessario dato che l'andamento della reazione è molto unitario e la diazotizzazione dell'ammina primaria formata può venire effettuata direttamente nella soluzione idrolizzata, eventualmente se necessario in sospensione.

L'acilazione della p-nitroanilina secondo il metodo II della Tavola I non ha potuto venire effettuato in ambiente acquoso con buoni rendimenti probabilmente a causa della troppo debole basicità di questa amina. In piridina anidra l'acilazione è proceduta normalmente con ottime rese.

La riduzione del gruppo nitrico secondo il metodo II della Tavola I è stata effettuata sia cataliticamente con idrogeno e nichelio di Raney [cfr. 40] che secondo il procedimento tecnico di Béchamp con polvere di ferro in ambiente leggermente acido [cfr. 41-43]. In ambedue i casi le rese sono state soddisfacenti.

La diazotizzazione delle amine primarie formate secondo i metodi I e II della Tavola I è avvenuta in ambiente acquoso a freddo, la copulazione in ambiente alcalino anche a freddo. Alle condizioni scelte non si è mai verificata una saponificazione del gruppo uretanico, normalmente molto sensi-

bile agli alcali, probabilmente grazie alla bassa temperatura e alla scarsa solubilità dei coloranti monoazoici prodotti che precipitando man mano nel corso della reazione vengono sottratti all'azione saponificante degli alcali.

La susseguente Tavola III illustra una serie di coloranti gialli ottenuti secondo il metodo I della Tavola I.

I primi due passaggi del terzo metodo di sintesi della Tavola I, la diazotizzazione e la copulazione della p-nitroanilina e la riduzione parziale del gruppo nitrico con solfuro di sodio sono procedute senza difficoltà secondo procedimenti ben noti [44].

L'acilazione del gruppo amminico primario secondo il metodo III della Tavola I ha dato le resi migliori se effettuato in piridina anidra.

Il metodo I è il più pratico dal punto di vista tecnico, dato che permette di operare in ogni passaggio in ambiente acquoso.

La parte sperimentale di questa comunicazione è stata eseguita dall'autore nell'anno 1954-1955 nel Reparto Ricerche della Ditta Sandoz A. G., Basilea. Le microanalisi sono state eseguite nel Reparto analitico della stessa Ditta (Dott. Schöniger). L'autore ringrazia il Dott. Merian per il suo valido appoggio e per fruttuose discussioni.

I nuovi coloranti descritti in questa comunicazione sono stati protetti nei brevetti SZ 332.136, FP 1.146.212, BP 792.212, DBP 1.061.924 e USP 2.831.850.

L'indirizzo attuale dell'autore è presso Lepetit S.p.A., Reparto Ricerche, Milano.

Parte sperimentale.

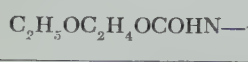
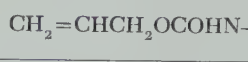
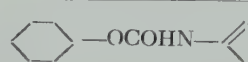
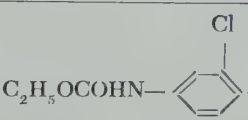
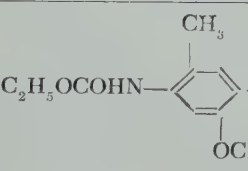
Preparazione dell'estere 3-metossibutilico dell'acido clorocarbonico.

104 g di 3-metossibutanolo (Höchst AG) vengono raffreddati a 0° in un matraccio a tre colli. Sotto forte agitazione si introducono nel corso di tre ore 105 g di fosgene gassoso. La reazione è esotermica e la temperatura non deve sorpassare i 10° se no si formano notevoli quantità di estere neutro. A introduzione avvenuta si agita ancora per dodici ore sempre a 0° e poi si sposta l'eccesso di fosgene con una corrente di azoto ben secco ed infine si lava il prodotto di reazione in un imbuto separatore per tre volte con 100 g di acqua ghiacciata.

L'estere separato viene quindi essiccato sopra 10 g di cloruro di calcio anido, filtrato e conservato in una bottiglia a smeriglio. Resa: 158 g pari a 95% della teoria.

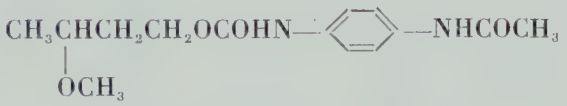
L'estere distilla a 70-71° C e 17 mm. L'estere distillato possiede un peso specifico di 1,110 a 15°C.

TAVOLA II.

Formula	Resa in %	Solv. di ricr.	P. F.	Analisi elementare
	98	ac. ac. glac.	205°	Calc. C 57,7% H 5,7% N 13,5% O 23,1% Trov. C 57,4% H 5,6% N 13,2% O 22,8%
	97	id.	198-200°	Calc. C 59,5% H 6,3% N 12,6% O 21,6% Trov. C 59,4% H 6,2% N 12,6% O 21,5%
	94	id.	130-132°	Calc. C 58,6% H 6,8% N 10,5% O 24,1% Trov. C 58,7% H 6,8% N 10,4% O 24,3%
	90	id.	171-173°	Calc. C 6,5% H 5,9% N 11,9% O 20,5% Trov. C 61,4% H 5,8% N 11,9% O 20,7%
	96	id.	128-130°	Calc. C 60,2% H 6,8% N 10,0% O 22,9% Trov. C 60,2% H 6,8% N 10,3% O 23,1%
	90	id.	185-187°	Calc. C 65,0% H 5,7% N 8,9% O 20,4% Trov. C 65,2% H 5,5% N 9,2% O 20,3%
	98	id.	206-208°	Calc. C 65,3% H 7,2% N 10,1% O 17,4% Trov. C 64,8% H 7,3% N 9,9% O 17,7%
	90	id.	150-151°	Calc. C 51,4% H 5,0% N 10,9% O 18,7% Trov. C 51,4% H 5,2% N 10,8% O 18,6%
	90	id.	189-190°	Calc. C 58,6% H 6,7% N 10,5% O 24,0% Trov. C 58,5% H 6,8% N 10,3% O 24,2%
	98	id.	190-191°	Calc. C 66,6% H 5,2% N 10,4% O 17,8% Trov. C 66,4% H 5,3% N 10,6% O 17,8%

Gli altri esteri dell'acido clorocarbonico sono stati sintetizzati secondo questa ricetta e poi usati ulteriormente allo stato grezzo. Per maggiori dettagli v. nota [1].

Preparazione dell'estere 3'metossibutilico dell' acido 1-acetilamminofenil-4-carbaminico.

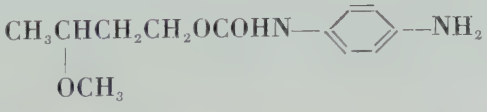


100 g di acqua, 16 g di acetato di sodio cristallizzato e 15 g di 1-acetilammina-4-aminobenzene vengono ben mescolati ed agitati vigorosamente. A 0° si introducono lentamente nel corso di tre ore circa 18 g di estere 3-metossibutilico dell'acido clorocarbonico.

A introduzione avvenuta si agita ancora durante la notte a temperatura ambiente. Al mattino dopo l'ammina primaria è scomparsa. Si filtra, si lava con acqua fino a reazione neutra e si essicca in vuoto a 90°. Si ottengono 268 g di prodotto grezzo con un P.F. di 125-126° pari a 96% della teoria. Una titolazione dopo previa idrolisi in acido cloridrico al 10% con nitrito di sodio dà un titolo del 98%. Dopo ricristallizzazione da acido acetico glaciale o anche etanolo P.F. 128-130°.

Secondo questa ricetta abbiamo sintetizzati anche gli altri prodotti elencati nella Tavola II.

Preparazione dell' estere 3'-metossibutilico dell'acido 1-amminofenil-4-carbaminico.



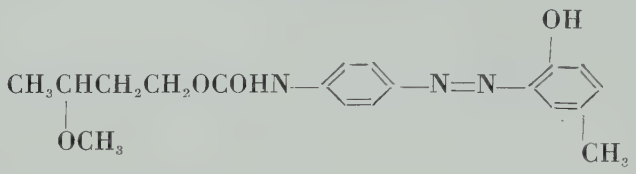
28 g di estere 3'-metossibutilico dell'acido 1-acetilammino-fenil-4-carbaminico e 150 g di acido cloridrico al 10% vengono ben mescolati e poi bolliti a ricadere finchè tutto il prodotto si è sciolto. Dopo circa trenta minuti si ottiene una soluzione violetta che al raffreddamento separa aghetti incolori del cloridrato della ammina primaria formatasi.

Il cloridrato può venire separato per filtrazione o venire direttamente diazotato in sospensione.

Alle condizioni scelte viene idrolizzato esclusivamente il gruppo aceti-

lico mentre il gruppo uretanico resta intatto; aumentando la percentuale di acido l'idrolisi non procede più selettivamente.

Preparazione del colorante monoazoico:



27,4 g del cloridrato dell'estere 3'-metossibutilico dell'acido 1-amminofenil-4-carbaminico vengono portati a fine sospensione in 150 g di acqua e 23 g di acido cloridrico al 30%. Tra 0 e 5° si diazota con una soluzione di 7 g di nitrito sodico in 50 g di acqua. Il cloridrato dell'ammina si scioglie rapidamente e dopo circa una mezz'ora si ottiene una soluzione giallo-bruno scura. La soluzione del sale di diazonio viene filtrata ed introdotta tra 0 e 5° sotto agitazione vigorosa goccia a goccia in una soluzione previamente preparata di 11,5 g di para-cresolo, 15 g di soda caustica al 30% e 25 g di carbonato sodico. La copulazione procede molto rapidamente ed è terminata dopo pochi minuti. Si filtra il colorante giallo precipitato, lo si lava con acqua fino a reazione neutra e lo si essicca in vuoto a 90°. Si ottengono 35 g di prodotto grezzo, con un P.F. di 123-124°, pari a 98% della teoria. Dopo ricristallizzazione da metanolo, etanolo o acido acetico glaciale P.F. 128°.

Gli altri coloranti monoazoici sono stati sintetizzati secondo questa ricetta.

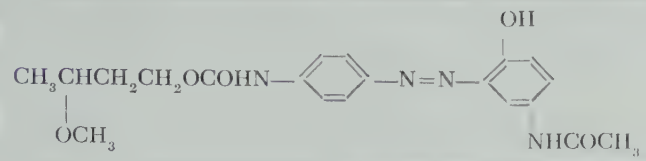
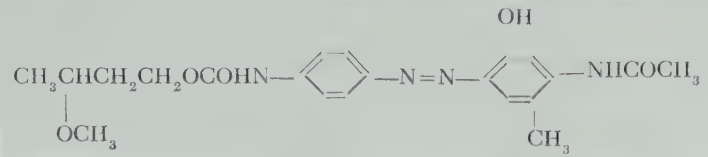
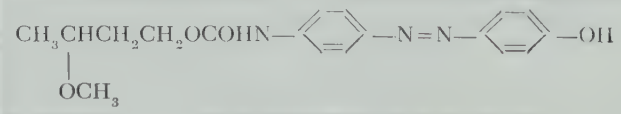
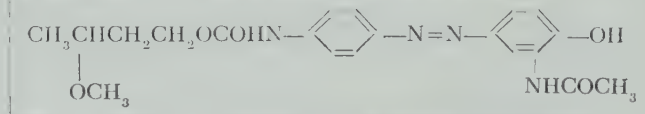
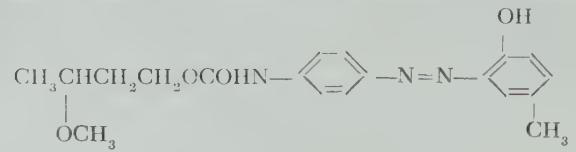
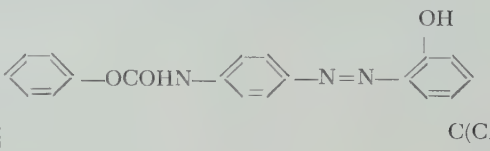
Quale criterio di purezza per i coloranti ottenuti si è applicata oltre al punto di fusione, la struttura cristallografica e la analisi elementare particolarmente l'analisi cromatografica.

Cromatografia di adsorbimento:

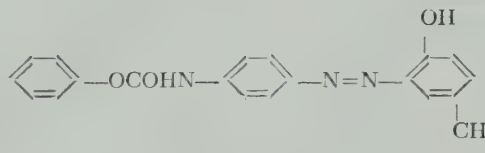
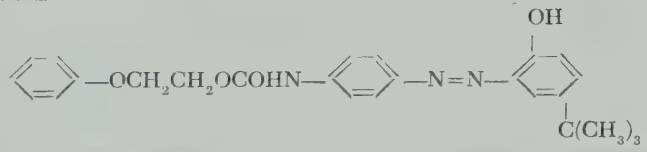
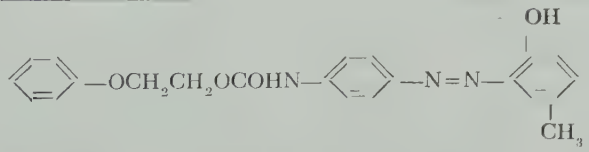
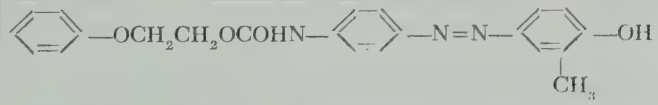
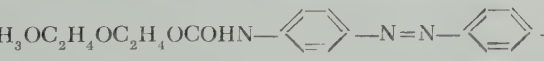
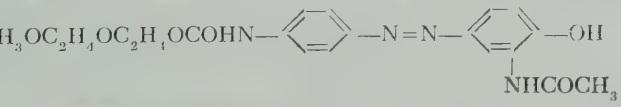
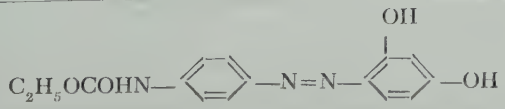
1) da acetato di etile od acetone su talco. I coloranti puri emigrano quali zone gialle, mentre in generale eventuali impurezze a peso molecolare più elevato vengono adsorbite alla sommità della colonna e formano delle zone brune, rosse o blù scure.

2) da acetato di etile od acetone su ossido di alluminio (attività 1). I coloranti con gruppi fenolici in posizione para al gruppo azoico vengono adsorbiti subito alla sommità della colonna e possono venire desadsorbiti per

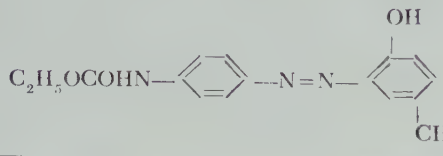
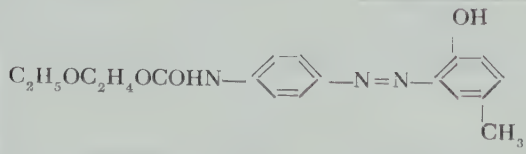
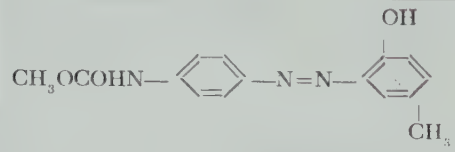
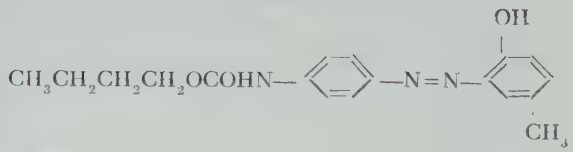
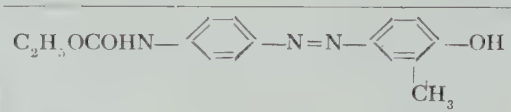
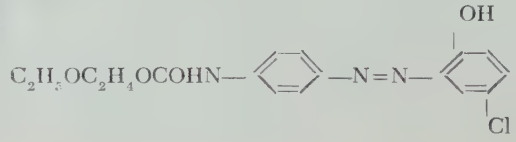
TAVOLA III.

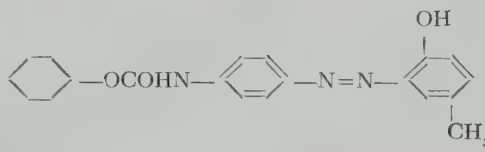
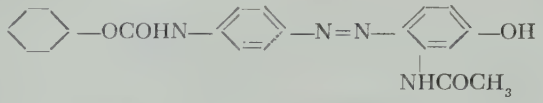
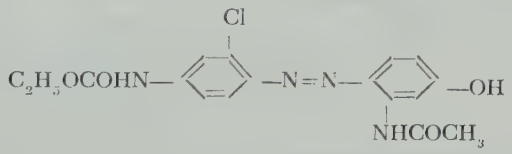
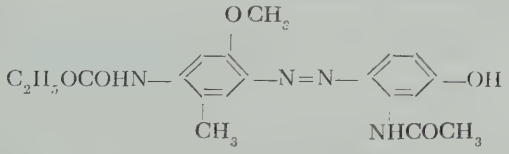
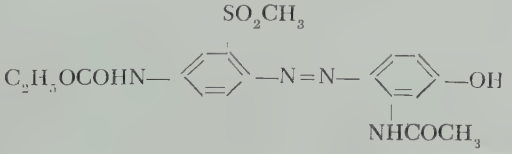
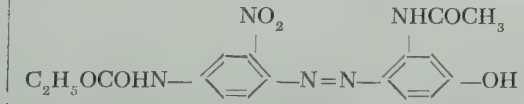
Formula	Solv. di rier.	P. F.	Analisi elementare
	alcool etilico	174°	Calc. C 60,0% H 6,0% N 14,0% Trov. C 59,8% H 6,1% N 13,7%
	ac. acet. glaciale	207-208°	Calc. C 60,9% H 6,3% N 13,5% Trov. C 60,7% H 6,5% N 13,3%
	etanolo	115-116°	Calc. C 62,9% H 6,1% N 12,2% Trov. C 62,8% H 6,3% N 11,9%
	ac. acet. glaciale	190°	Calc. C 60,0% H 6,0% N 14,0% Trov. C 59,7% H 6,2% N 13,8%
	etanolo	128°	Calc. C 63,8% H 6,4% N 11,8% Trov. C 63,8% H 6,5% N 11,6%
	ac. acet. glaciale	165-166°	Calc. C 71,0% H 5,9% N 10,8% Trov. C 70,8% H 5,9% N 10,8%

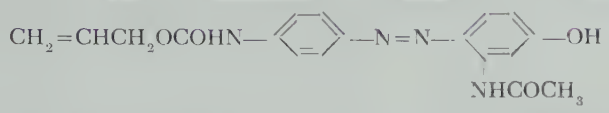
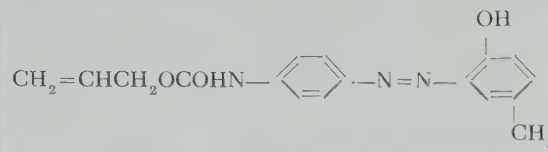
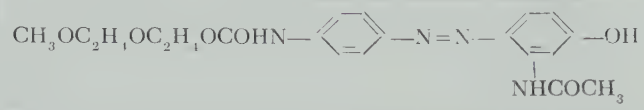
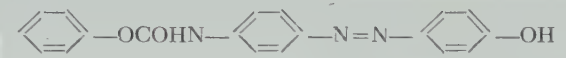
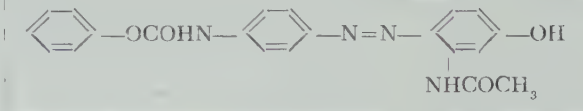
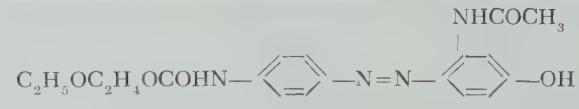
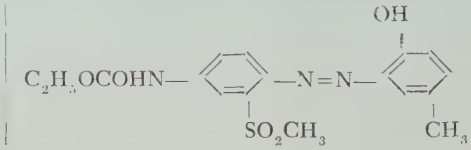
(continuazione Tavola III)

Formula	Solv. di rier.	P. F.	Analisi elementare
	etanolo	186-187°	Calc. C 69,1% H 4,9% N 12,1% Trov. C 69,0% H 5,1% N 11,8%
	etanolo	194°	Calc. C 69,4% H 6,2% N 9,7% Trov. C 69,1% H 6,5% N 9,5%
	ac. acet. glaciale	170-171°	Calc. C 67,5% H 5,4% N 10,7% Trov. C 67,3% H 5,6% N 10,5%
	glaciale	162°	Calc. C 67,5% H 5,4% N 10,7% Trov. C 67,2% H 5,7% N 10,7%
	etanolo	106-107°	Calc. C 67,7% H 6,6% N 13,2% Trov. C 67,7% H 6,7% N 13,1%
	glaciale	166-168°	Calc. C 60,6% H 6,1% N 14,1% Trov. C 60,7% H 6,1% N 14,0%
	ac. acet. glaciale	130° dec.	Calc. C 59,9% H 4,9% N 13,9% Trov. C 59,6% H 5,2% N 13,8%

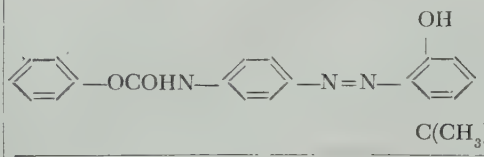
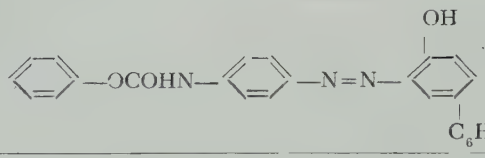
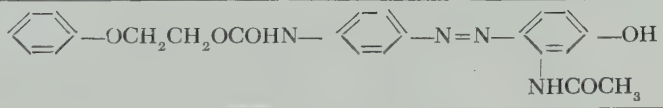
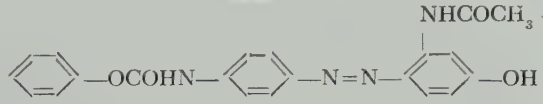
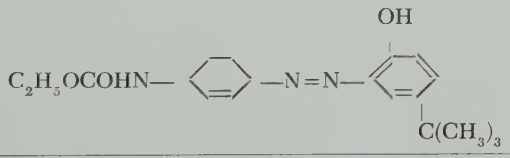
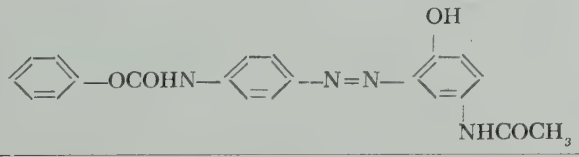
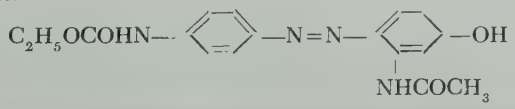
(continuazione Tavola III)

Formula	Solv. di rier.	P. F.	Analisi elementare
	etanolo	153-154°	Calc. C 64,2% H 5,7% N 14,0% Trov. C 64,0% H 5,8% N 14,0%
	etanolo	120-122°	Calc. C 62,9% H 6,1% N 12,2% Trov. C 62,9% H 6,2% N 12,1%
	etanolo	166°	Calc. C 63,1% H 5,8% N 14,7% Trov. C 62,9% H 5,9% N 14,5%
	etanolo	125-127°	Calc. C 66,0% H 6,4% N 12,8% Trov. C 65,8% H 6,6% N 12,5%
	etanolo	95-97°	Calc. C 64,2% H 5,7% N 14,0% Trov. C 64,0% H 5,6% N 14,1%
	etanolo	119-121°	Calc. C 56,2% H 4,9% N 11,6% Trov. C 56,0% H 5,2% N 11,4%

Formula	Solv. di rier.	P. F.	Analisi elementare
	ac. acet. glaciale	153-155°	Calc. C 68,0% H 6,5% N 11,9% Trov. C 67,8% H 6,6% N 11,8%
	ac. acet. glaciale	226°	Calc. C 63,6% H 6,0% N 14,1% Trov. C 63,4% H 6,2% N 14,0%
	ac. acet. glaciale	253-254°	Calc. C 54,0% H 4,5% N 14,8% Trov. C 53,9% H 4,5% N 14,5%
	ac. acet. glaciale	320°	Calc. C 59,1% H 5,7% N 14,5% Trov. C 59,0% H 5,9% N 14,5%
	ac. acet. glaciale	263-265°	Calc. C 51,4% H 4,8% N 13,3% Trov. C 51,4% H 4,9% N 13,5%
	ac. acet. glaciale	248°	Calc. C 52,7% H 4,4% N 18,1% Trov. C 52,9% H 4,5% N 18,1%

Formula	Solv. di rier.	P. F.	Analisi elementare
	ac. acet. glaciale	246-248°	Calc. C 61,0% H 5,1% N 15,8% Trov. C 60,8% H 5,3% N 15,9%
	etanolo	155-158°	Calc. C 65,6% H 5,5% N 13,5% Trov. C 65,3% H 5,6% N 13,2%
	etanolo	178-180°	Calc. C 57,6% H 5,8% N 13,5% Trov. C 57,2% H 5,9% N 13,1%
	etanolo	300°	Calc. C 68,5% H 4,5% N 12,6% Trov. C 68,3% H 4,7% N 12,6%
	ac. acet. glaciale	300°	Calc. C 64,6% H 4,6% N 14,4% Trov. C 64,6% H 4,5% N 14,5%
	etanolo	205-207°	Calc. C 59,1% H 5,7% N 14,5% Trov. C 59,0% H 5,8% N 14,3%
	ac. acet. glaciale	233-235°	Calc. C 54,1% H 5,0% N 11,1% Trov. C 54,0% H 5,1% N 11,0%

(continuazione Tavola III)

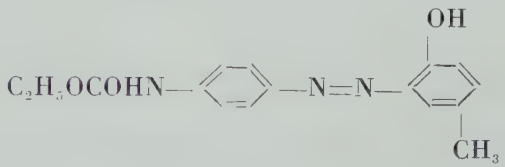
Formula	Solv. di ricr.	P. F.	Analisi elementare
	ac. acet. glaciale	120-124°	Calc. C 72,8% H 6,96% N 9,4% Trov. C 72,3% H 7,2% N 9,1%
	ac. acet. glaciale	109-112°	Calc. C 72,4% H 6,0% N 10,1% Trov. C 72,4% H 6,1% N 9,9%
	ac. acet. glaciale	209-212°	Calc. C 53,0% H 5,1% N 12,9% Trov. C 52,7% H 5,1% N 12,9%
	etanolo	109-111°	Calc. C 64,6% H 4,6% N 14,4% Trov. C 64,3% H 4,7% N 14,2%
	etanolo	130-135°	Calc. C 66,9% H 6,7% N 12,3% Trov. C 66,5% H 6,4% N 12,1%
	ac. acet. glaciale	196°	Calc. C 64,6% H 4,6% N 14,4% Trov. C 64,6% H 4,7% N 14,6%
	etanolo	239-240°	Calc. C 59,6% H 5,3% N 16,4% Trov. C 59,4% H 5,2% N 16,4%

aggiunta di acetato di etile od acetone diluiti con alcool etilico o metilico mentre eventuali impurezze a peso molecolare più elevato restano adsorbite. I coloranti con gruppi fenolici in posizione orto al gruppo azoico non vengono adsorbiti (probabilmente ponte di idrogeno col gruppo azoico!).

Cromatografia di ripartizione.

Carta Schleicher u. Schüll 2043 b acetilata (contenuto in acetile 20-24%). Solvente: la fase organica di una miscela ottenuta agitando 400 g di butanolo, 400 g di acqua e 100 g di acido acetico glaciale.

Preparazione del colorante monoazoico (metodo III, tavola I):



22,7 g di 2′-idrossi-5′-metil-4-ammino-1,1′-azobenzene vengono disciolti in 150 g di piridina anidra. Tra 10 e 20° si introducono con agitazione 11,5 g dell'estere etilico dell'acido clorocarbonico. Si agita per due ore a temperatura ambiente e poi per otto ore a 70°. Dopo circa 10 ore il gruppo amminico primario non è più dimostrabile. Si raffredda a temperatura ambiente e si scarica sotto agitazione su 250 g di acqua e 250 g di ghiaccio, si porta a pH 3 con acido cloridrico concentrato, si filtra e si lava fino a reazione neutra. Il colorante viene essiccato in vuoto a 90° e ricristallizzato da acetato di etile o etanolo.

P.F. 155° Resa 90% della teoria.

Riassunto. — Allo scopo di creare una gamma di coloranti a dispersione con alto potere di fissaggio per fibre sintetiche e solidità massime è stato preparato un nuovo tipo di monoazoici contenenti gruppi uretanici di cui vengono descritti tre metodi di sintesi.

Numerosi nuovi intermedi vengono inoltre descritti con le loro proprietà ed i loro metodi di preparazione.

I nuovi coloranti posseggono carattere prettamente lipofilo e sono dotati di eccellenti proprietà tintorie.

Summara. — New monoazodyestuffs containing carbamic acid esters have been prepared for the purpose of creating a series of fast disperse dyes with high affinity for synthetic fibers.

Three different ways of preparation are described for these compounds.

Moreover the properties and syntheses of several new intermediates are described.

The new dyestuffs are soluble in fats and organic solvents and posses excellent dyeing properties.

BIBLIOGRAFIA

[1] Sanderson W. E. *The Dyeing of Celluloseacetaterayon.* J. Soc. of Dyers and Colourists. **38**, 162 (1922).

[2] Bowen B. et al. BP 601.706.

[3] Venkataraman K. *The Chemistry of synth. Dyes.* Vol. I, p. 637.

[4] Elis A. BP 219.349.

[5] Baddiley B. and Shepherdson G. BP 211.720.

[6] Hali K. BP 222.001.

[7] Wilson F. *The Dyeing of Synthetics.* J. Soc. Dyers and Col. **41**, 169 (1925), BP 231.206, BP 238.936, BP 253.584, BP 214.112, BP 230.116.

[8] Kartaschoff V. *Le phénomène de la teinture de la soie à l'acétate de cellulose I.* Helv. Chim. Acta, **8**, 928 (1925).
Kartaschoff V. und Farine F. *Complément à l'étude du phénomène de teinture de la soie à l'acétate.* Helv. Chim. Acta, **11**, 813 (1928)

[9] Burns W. and Wood G. *Problems of Dyeing.* J. Soc. Dyers Colour. **45**, 12 (1929).

[10] Vickerstaff T. and Waters E. *Dyeing of cellulose acetate rayon with dispersed dyes.* J. Soc. Dyers. Colour. **58**, 116 (1942).

[11] Wahl M., Arnolud S. and Simon S. *Dyes for cellulose acetate.* Teintex. **17**, 298 (1952).

[12] Derbyshire A. N. and Peters R. H. *Dyeing mechanism in terms of nonpolar bonding.* J. Soc. Dyers Colour. **71**, 530 (1955).

[13] Bird B. *Dyeing of acetate rayon with disperse dyes I.* J. Soc. Dyers Colour. **70**, 68 (1954).

[14] Vickerstaff T. *The Physical Chemistry of Dyeing* (Oliver & Boyd Editors London 1954 2nd. edition), p. 335.

[15] Bird B. and Manchester F. *Dyeing of acetate rayon with disperse dyes IV.* J. Soc. Dyers Colour. **71**, 604 (1955).

[16] Daruwalla E. H. and Turner H. A. *Textile Printing V. Transfer to disperse and sol. dyes to cellulose acetate during streaming.* J. Soc. Dyers Colour. **69**, 240 (1953).

[17] Fiat 1040 (H.M.S.O.) p. 7.

[18] BP 593.008.

[19] Abbot A. and Cox C. *Dyeing and Printing with disperse dyes.* J. Soc. Dyers Colour. **62**, 41 (1946).

[20] Hampson H. *Application of vat dyes to viscose rayon cakes.* J. Soc. Dyers Colour. **67**, 369 (1951).

[21] BP 333.236.

[22] *Modern Plastics*, 101 (Aug. 1954).

[23] BP 249.549.

[24] Fiat 1013 (H.M.S.O.).

[25] Lubs editor « *The Chemistry of synth. dyes and pigments* ». (New York Reinhold Publ. Corp. 1955), p. 417.

[26] Dumas J. *Acylierungen.* Ann. **10**, 284 (1834).

[27] Ashburn H. G., Collett A. R., Lazzell C. L. *β-Alkoxy Ethyl Esters of chlorocarbonic and carbamic acids.* J. Am. Chem. Soc. **60**, 2938 (1938).

[28] Schreiner L. J. pr. (2), **21**, 124 (1880).

[29] Roese B. Ann. **205**, 227 (1880).

[30] Hamilton C., Sly C. *Action of Alkylchlorocarbonates on Aminoarylarsinic acids.* J. Am. Chem. Soc. **47**, 236 (1925).

[31] DRP-Anmeldung J 76 597 und 76 598.

Acidi	Valori di Rf					Colore delle macchie
	A	B	C	D	E	
Acido 3-metil-4-carbetossi-5-cloro-2-pirrolcarbossilico (LIX)	0,76	0,87	0,60	0.74	0,94	G.
Acido 4-metil-5-carbetossi-3-pirrolcarbossilico (LX)				0,35	0,92	
Acido 3-metil-4-carbetossi-2-pirrolcarbossilico (LXI)	0,72	0,85	0,47	0,69	0,92	R.

A = Etanolo-Ammoniaca 33%-Acqua (80:4:16)
B = Propanolo-Ammoniaca 33%-Acqua (60:30:10)
C = Butanolo-NH_4OH 2N (1:1)
D = Butanolo-Etanolo-Ammoniaca 33%-Acqua (10:10:1:4)
E = Butanolo-Acido acetico-Acqua (4:1:5)
R. = Rosso G. = Giallo V. = Viola
R.Ar. = Rosso arancio G.Ar. = Giallo arancio R.V. = Rosso viola

Si sono dunque ottenute macchie di colori che, salvo qualche eccezione, vanno dal giallo al giallo arancio per gli acidi N-alchilati e per quelli mono- e disostituiti nelle posizioni α da un gruppo metilico, carbetossilico o da un alogeno e che vanno dal giallo arancio al viola per gli acidi che hanno le posizioni α libere o carbossilate.

Sembra di particolare interesse notare come sia peculiare il comportamento degli acidi I-IX nei solventi ammoniacali. Infatti, passando dagli acidi mono- ai tetracarbossilici, per il fatto che aumentano i gruppi idrofili e dato l'ambiente basico, ci si attenderebbe una costante diminuzione dei valori di Rf. Si nota invece che l'acido IV e l'acido VI migrano più in alto rispettivamente degli I e II e dei III e V, mentre gli acidi VIII e I hanno un Rf dello stesso ordine di grandezza rispettivamente del IX e del VI.

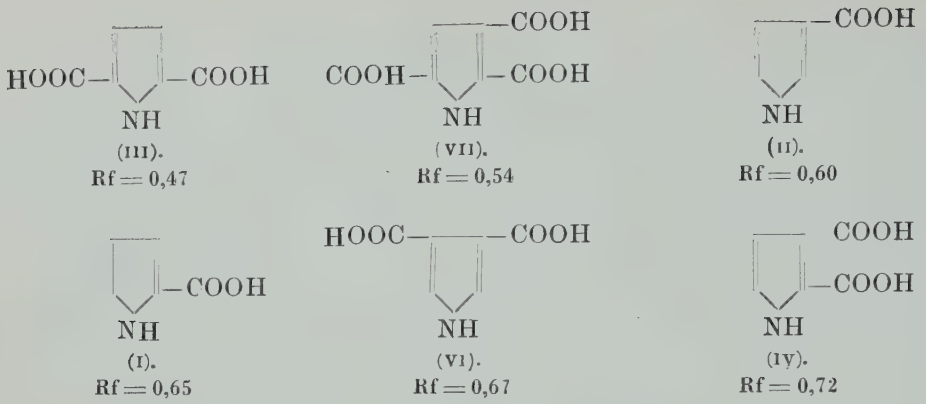
Elencando dunque gli acidi secondo i valori di Rf crescenti, nel solvente Etanolo-Ammoniaca 33%-Acqua, Tavola 1, si noterà come il numero di carbossili, passando da un composto al successivo, non aumenta in modo continuo e che quindi il fattore che influenza in modo determinante l'Rf non è tanto il numero di detti gruppi quanto la loro posizione nel nucleo.

Tavola 1.

(VIII).
Rf = 0,12

(IX).
Rf = 0,15

(V).
Rf = 0,35



Solo in pochi casi la sostituzione di un atomo di idrogeno del nucleo con un gruppo metilico comporta variazioni sensibili degli Rf mentre un gruppo etilico porta, in genere, sempre ad una più veloce migrazione. Questa diventa comunque sempre maggiore con l'allungarsi della catena paraffinica e quindi con l'aumentare dell'affinità del prodotto per la fase mobile. Ciò si può rilevare osservando le variazioni che hanno i valori di Rf nel solvente Butanolo-NH_4OH 2N al passare dall'acido XLII al XLV e, più genericamente, confrontando i loro alti valori in tutti i solventi con quelli dell'acido X.

Se un carbossile viene esterificato ne deriva un netto aumento del valore di Rf. Ciò è del resto ben giustificato considerando che in tal modo è sottratto alla molecola un gruppo a carattere spiccatamente idrofilo.

Sembra pertanto interessante un'analisi più approfondita della variazione dei valori di Rf in relazione alla struttura molecolare; ci ripromettiamo di riferire in seguito su questo argomento.

Napoli, Istituto di Chimica Organica dell'Università, 6 Febbraio 1960.

Riassunto. — Vengono riportati alcuni valori di Rf relativi ad acidi pirrolcarbonici. Vengono discusse alcune relazioni osservate fra la velocità di migrazione e la struttura degli acidi.

Summary. — Rf values of some pyrrolecarboxylic acids are reported. Relations between the structure and the migration speed of these acids are briefly discussed.

BIBLIOGRAFIA

[1] Essa viene preparata sciogliendo 5 gr di acido solfanilico in 30 cc di NaOH N, aggiungendo 2 gr di nitrito sodico e trattando il tutto con 30 cc di HCl 2N in presenza di ghiaccio; si diluisce quindi fino a 750 cc con acqua fredda. Si può conservare a lungo in ghiacciaia.

[2] Nicolaus R. A. e Mangoni L. *Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota IV. Cromatografia su carta degli acidi pirrolcarbonici e applicazioni allo studio dei pigmenti neri.* Gazz. Chim. Ital., **85**, 1397 (1955).

Nicolaus R. A. e Mangoni L. *Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota V. Acido 2,3,4-pirroltricarbonico.* Gazz. Chim. Ital., **86**, 358 (1956).

Nicolaus R. A. e Mangoni L. *Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota VI. Acido 2,4-pirroldicarbonico ed acido 2,3-pirroldicarbonico.* Gazz. Chim. Ital., **86**, 757 (1956).

Nicolaus R. *Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota I. Acido 2,3,5-pirroltricarbonico.* Gazz. Chim. Ital., **83**, 239 (1953).

Nicolaus R. e Oriente G. *Sugli acidi pirrolcarbonici: acido 2,3,4,5-pirroltetracarbonico. Nota II.* Gazz. Chim. Ital., **84**, 230 (1954).

Nicolaus R. e Mangoni L. *Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota VII. Comportamento chimico e cromatografico di acidi C-metil-pirrolcarbonici.* Ann. Chim., **46**, 847 (1956).

Nicolaus R. A., Mangoni L. e Nicoletti R. *Altri acidi pirrolici nell'ossidazione delle porfirine.* Ann. Chim., **47**, 178 (1957).

Nicolaus R. A. e Mangoni L. *Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota VIII. Acido 2-metil-3,4,5-pirroltricarbonico.* Ann. Chim., **46**, 865, (1956).

Scarpati R. e Dovinola V. *Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota XIV. Sintesi di acidi N-metil ed N-etil pirrolici.* Rend. Acc. Sc. Fis. Mat. Napoli, vol. XXVII (1960).

Nicolaus R. A. e Nicoletti R. *Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota IX. Sugli acidi C-etil-pirrolici.* Ann. Chim., **47**, 167 (1957)

Nicolaus R. A., Mangoni L. e Cagliotì L. *Acidi pirrolici nella ossidazione delle porfirine.* Ann. Chim., **46**, 793 (1956).

Nicolaus R. A. e Nicoletti R. *Sull'ossidazione cromica delle feoforbidi.* Ann. Chim., **47**, 87 (1957).

Nicolaus R. A. e Nicoletti R. *Acido 4-acetico-3-propionico-2,5-pirroldicarbonico nell'ossidazione dell'uroporfirina.* Ricerca Sc., **27**, 1527 (1957).

Nicolaus R. A. e Mangoni L. *Riconoscimento del gruppo -CHO nelle porfirine.* Ann. Chim., **48**, 400 (1958).

Mangoni L. e Nicolaus R. A. *Riconoscimento del gruppo -CHO nelle porfirine.* Nota II. Ann. Chim., **49**, 531 (1959).

Piattelli M. *Sintesi dell'acido citopirrolico.* Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat. Napoli. Vol. XXVI (1959).

Piattelli M. *The chemistry of porphyrin a. Position of the formyl group.* Tetrahedron (1960).

Narni G. e Nicolaus R. A. *Sulla struttura della prodigiosina e di un pigmento prodigiosino-simile.* Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat. Napoli, Vol. XXVI (1959).

Nicolaus R. A., Narni G., Piattelli M. e Vitale A. *Sugli acidi pirrolcarbonici.* Nota XII. *Sintesi di acidi alchilpirrolici in relazione alla struttura di un pigmento prodigiosino-simile.* Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat. Napoli, Vol. XXVI (1959).

Nicolaus R. A. e Mangoni L. *Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota III. Su alcuni nuovi acidi derivati dal 2-bromo-3,5-dicarbetossi-4-metilpirrolo.* Gazz. Chim. Ital., **85**, 1378 (1955).

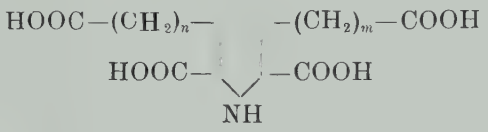
Nicolaus R. A., Scarpati R. e Forino C. *Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota X. Ossidabilità degli acidi metilpirrolici.* Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat. Napoli, Vol. XXVI (1959).

Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota XVI.
Alcuni acidi pirrolici in relazione allo studio della porfirina *a* *)

Nota del dr. **Mario Piattelli**
presentata dal socio corrispondente **R. A. Nicolaus**

(Adunanza del dì 6 febbraio 1960)

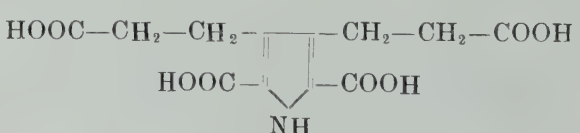
In un precedente lavoro [1] è stata descritta l'ossidazione permanganica della porfirina *a* e il riconoscimento, tra i prodotti di degradazione, degli acidi 3-metil-2,4,5-pirroltricarbonico e 3-metil-4-propionico-2,5-pirroldicarbonico. Venne inoltre osservata la presenza di una terza sostanza di natura pirrolica (acido citopirrolico), per la quale si ammise, sulla base delle proprietà cromatografiche, una struttura del tipo seguente



con n ed m compresi tra 0 e 2.

Due composti di tale struttura già noti, gli acidi 2,3,4,5-pirroltetracarbonico e 3-acetico-4-propionico-2,5-pirroldicarbonico, si rivelarono diversi dall'acido citopirrolico; fu pertanto intrapresa la sintesi degli altri acidi della suddetta formula generale onde poter procedere al confronto cromatografico col prodotto di demolizione della porfirina *a*. Fra questi furono contemporaneamente sintetizzati, quali i più probabili, gli acidi 3,4-dipropionico-2,5-pirroldicarbonico e 3-propionico-2,4,5-pirroltricarbonico; come è già stato riferito [2], fu possibile identificare quest'ultimo con l'acido citopirrolico.

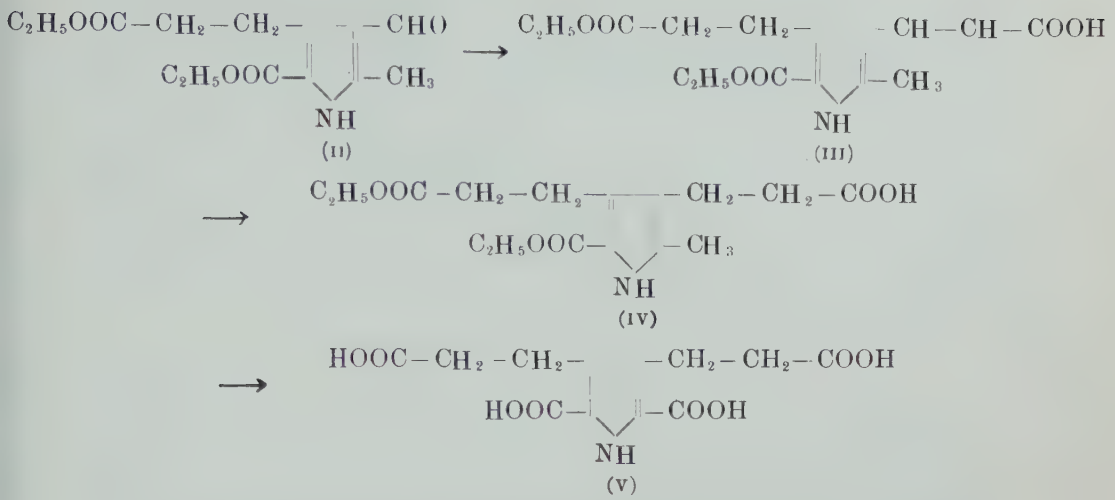
Descriviamo nella presente nota la preparazione dell'acido 3,4-dipropionico-2,5-pirroldicarbonico (I), non ancora noto,



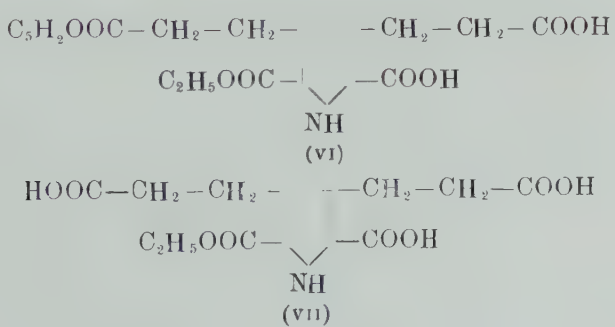
(I)

*) Lavoro eseguito col contributo del C.N.R.

secondo il seguente schema



La 5-carbetossi-4,2′-carbetossietil-2-metilpirrol-3-aldeide (II) [3, 4] fu condensata con acido malonico dando l'acido 2-metil-4,2′-carbetossietil-5-carbetossipirrol-3-acrilico (III), p.f. 211-212°, che per riduzione catalitica fornì l'acido 2-metil-4,2′-carbetossietil-5-carbetossipirrol-3-propionico (IV), p.f. 108-109°. Per ossidazione del gruppo metilico con bromo e cloruro di solforile si ottenne una miscela che alla cromatografia su carta si dimostrava essere costituita da due sostanze rivelabili con DZA; poichè esse copulano in giallo è da ritenere che il gruppo carbossilico in posizione 5 sia, in entrambe, ancora esterificato [5]. Alle due sostanze possono attribuirsi le formule (VI) e (VII)

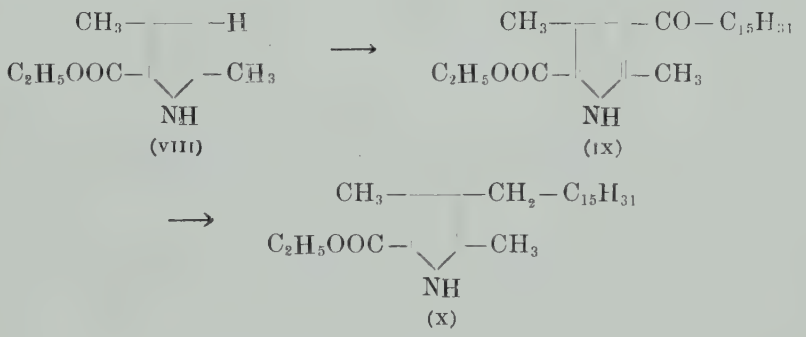


È da ricordare che una simile idrolisi è già stata osservata in composti analoghi nelle condizioni di ossidazione di un metile con bromo e cloruro di solforile [4].

La miscela degli esteri, disponibile solo in piccole quantità, fu idrolizzata in ambiente alcalino ottenendosi così l'acido (V), cristallizzabile da acqua in lamine, p.f. 248-249°. Su carta Whatman N. 1 in Propanolo: NH_3

33%: Acqua (60:30:10) ha R_f uguale a quello dell'acido citopirrolico (0,13); può essere però facilmente separato da questo in Butanolo: Acido acetico: Acqua (60:15:25) (R_f = 0,85 contro 0,46 dell'acido citopirrolico) ed in Etanolo: NH_3 33%: Acqua (80:4:16) (R_f = 0,12 contro 0,24 dell'acido citopirrolico).

Sempre nel quadro delle ricerche sulla struttura della porfirina *a*, su cui si riferisce in altra sede, va posta la sintesi del 2,4-dimetil-3-palmitil-5-carbetossipirrolo (X); poichè si ha ragione di credere che nella porfirina *a* sia presente una lunga catena alchilica, la sostanza (X) è stata preparata quale modello per lo studio del comportamento all'ossidazione. Lo schema di sintesi è il seguente



Il 2,4-dimetil-5-carbetossipirrolo (VIII) per reazione con cloruro di palmitoile in presenza di $AlCl_3$ diede il 2,4-dimetil-3-palmitoil-5-carbetossipirrolo (IX), p.f. 90-91°, che ridotto cataliticamente fornì (X), p.f. 68-69°.

Parte sperimentale.

Acido 2-metil-4,2'-carbetossietil-5-carbetossipirrol-3-acrilico (III).

Una miscela di 5-carbetossi-4,2'-carbetossietil-2-metilpirrol-3-aldeide (2 g), acido malonico (1 g) e piperidina (6 cc) viene riscaldata per 8 ore su b.m. bollente. Dopo raffreddamento si addizionano 150 cc di NaOH N/10 e la soluzione ottenuta si estrae con etere (100 cc) per allontanare piccole quantità di aldeide non reagita. Per acidificazione al rosso Congo precipita (III), che viene raccolto, lavato e seccato. Cristallizzato da etanolo si presenta in lamine di color giallo chiaro (1,1 g; 47,8% del teorico), p.f. 211-212°. Riduce prontamente il permanganato alcalino; la reazione di Ehrlich è positiva a caldo.

All'analisi:

	trov. % :	C 59,48	H 6,60
per $C_{16}H_{21}O_6N$	calc. % :	C 59,43	H 6,55

Per evaporazione dell'estratto etereo e cristallizzazione da acqua del residuo si recuperano 0,22 g (11%) di aldeide di partenza.

Acido 2-metil-4,2'-carbetossietil-5-carbetossipirrol-3-propionico (IV).

Grammi 0,8 di (III) disciolti in etanolo (80 cc) vengono idrogenati a temperatura e pressione ambiente in presenza di carbone palladiato (80 mg). Dopo circa 3 ore la riduzione è terminata; si filtra dal catalizzatore e il filtrato si porta a secco. Il residuo si cristallizza da acqua ottenendo 0,79 g (98% del teorico) di (IV) in lamine incolori, p.f. 108-109°.

Dà a caldo la reazione di Ehrlich.

All'analisi:

	trov. % :	C 59,23	H 7,37
per $C_{16}H_{23}O_6N$	calc. % :	C 59,06	H 7,13

Acido 3,4-dipropionico-2,5-pirroldicarbonico (V).

Grammi 0,57 di (IV) vengono disciolti in acido acetico (5 cc) contenente anidride acetica (0,5 cc); alla soluzione, raffreddata a temperatura di poco superiore al suo punto di gelo, si aggiungono successivamente bromo (0,1 cc) e cloruro di solforile (0,7 cc). Dopo riposo di una notte a 4°, si diluisce con acqua (5 cc), si riscalda a 60° per 20', si aggiungono 50 cc di acqua ed infine si estrae con etere. Per evaporazione dell'estratto etereo si ottiene un residuo bianco, parzialmente cristallino, che all'analisi cromatografica si dimostra costituito da due sostanze, in quantità circa eguali. Tale residuo viene idrolizzato per ebollizione a ricadere (2 ore) con NaOH 2N (3 cc); dopo raffreddamento si acidifica con HCl conc. fino a p_H 4 circa ed il precipitato si raccoglie e si cristallizza da acqua. Si ottengono 0,208 g (resa complessiva nei due passaggi 39,7% del teorico) di (V) in lamine incolori, p.f. 248-249°. Copula col sale di diazonio dell'acido solfanilico in giallo in ambiente acido e in rosso viola in ambiente alcalino. La reazione di Ehrlich è positiva a caldo.

All'analisi:

	trov. % :	C 48,15	H 4,43
per $C_{12}H_{13}O_8N$	calc. % :	C 48,16	H 4,38

2,4-dimetil-3-palmitoil-5-carbetossipirrolo (IX).

Alla soluzione di 9,14 g di 2,4-dimetil-5-carbetossipirrolo (VIII) in 90 cc di solfuro carbonio si addizionano 12,8 g di cloruro di alluminio e successivamente 15 g di cloruro di palmitoile. La miscela viene tenuta a ricadere fino a cessazione di sviluppo di HCl (circa 4 ore); successivamente si allontana per distillazione il solfuro di carbonio e il residuo si riprende con acqua e ghiaccio. Il prodotto ottenuto si filtra, si lava e si cristallizza da acetato d'etile: sottili aghi incolori (20 g; 90,2% del teorico), p.f. 90-91°. La reazione di Ehrlich è negativa.

All'analisi:

	trov. % :	C 73,97	H 10,78
per $C_{25}H_{43}O_5N$	calc. % :	C 74,03	H 10,69

Dinitrofenilidrazone di (IX).

Si prepara per reazione di (IX) con un eccesso di soluzione alcolica di solfato di 2,4-dinitrofenilidrazina; cristallizza da etanolo in aghi rossi p.f. 124-125°.

All'analisi:

	trov. % :	C 63,85	H 8,29
per $C_{31}H_{47}O_6N_5$	calc. % :	C 63,56	H 8,09

2,4-dimetil-3-palmitil-5-carbetossipirrolo (X).

Grammi 4 di (IX) disciolti in etanolo (50 cc) vengono idrogenati a 180° e 50 atm. in presenza di carbone palladiato (0,4 g). Terminata la riduzione (circa 1 ora) si filtra a caldo per allontanare il catalizzatore: per raffreddamento cristallizza (X) che viene nuovamente cristallizzato da etanolo (3,45 g; 89,3% del teorico). Aghetti incolori, p.f. 68-69°; la reazione di Ehrlich è negativa.

All'analisi:

	trov. % :	C 76,84	H 11,57
per $C_{25}H_{43}O_2N$	calc. % :	C 76,67	H 11,58

Napoli, Istituto di Chimica Organica dell'Università.

Riassunto. — Si descrive la sintesi dell'acido 3,4-dipropionico-2,5-pirroldicarbonico e del 2,4-dimetil-3-palmitil-5-carbetossipirrolo, preparati nel corso di ricerche sulla struttura della porfirina *a*.

Summary. — Synthesis of 3,4-dipropionic-2,5-pyrroledicarboxylic acid and of 2,4-dimethyl-3-palmityl-5-carbethoxypyrrole, prepared in occasion of researches on structure of porphyrin *a*, is described.

BIBLIOGRAFIA

[1] Piattelli M., Nicolaus R. A. *Sulla struttura della porfirina a.* Nota I. Rend. Acc. Sc. fis. e mat., s. 4ª, vol. XXVI, 44, Napoli, 1959.

[2] Piattelli M., Nicolaus R. A. *Sulla struttura della porfirina a.* Nota II. Rend. Acc. Sc. fis. e mat., s. 4ª, vol. XXVI, 144, Napoli, 1959.

[3] Mac Donald S. F. *A General Route to ββ'-Substituted Pyrrole Intermediates for Porphyrin Synthesis.* J. Chem. Soc. 4176 (1952).

[4] Piattelli M. *The Chemistry of Porphyrin a. Position of the formyl group.* Tetrahedron (in corso di stampa).

[5] Nicolaus R. A., Mangoni L. *Sugli acidi pirrolcarbonici.* Nota VII. *Comportamento chimico e cromatografico degli acidi C-metilpirrolcarbonici.* Ann. di Chimica, **46**, 847 (1956).

[32] Houben. *Methoden der organischen Chemie.* IV Aufl. Vol. VIII, p. 104.
[33] Von Auwers K. und Schaich W. *Ueber N-Alkylderivate und N-Carbonsäureester des Indazols.* Ber. d. Deut. Chem. Ges. **54**, 1769 (1921).
[34] Lux H. *Eine neue Synthese des Acetessigesters und des Malonesters.* Ber. d. Deut. Chem. Ges. **62**, 1826 (1929).
[35] Chattaway F. D. H. and Soerens E. *The n-butylester of chlorocarbonic acid.* J. Chem. Soc. **117**, 709 (1920).
[36] Philips M. A. J. Soc. Chem. Ind. **66**, 325 (1947).
[37] Erickson J. L. E. *Ueber substituierte Amine. Darstellung von substituierten Acetamiden und den entsprechenden primären Aminen.* Ber. d. Deut. Chem. Ges. **59**, 2665 (1926).
[38] Siefken W. *Mono- und Polyisocyanate. IV Mitteilung ueber Polyurethane.* Ann. **562**, 102 (1949).
[39] Brown G. B. et al. *Biotin II 3-4-trans-Diaminothiophane.* J. org. Chem. **12**, 158 (1947).
[40] Houben. *Methoden der organischen Chemie.* IV Aufl. Vol. 11/1 p. 343.
[41] cfr. A. Ch. (3) **42**, 186 (1854).
[42] cfr. Ann. **92**, 401 (1854).
[43] Fierz-David. *Farbenchemie.* IV Aufl. p. 37-40.
[44] Idem, p. 70-71.

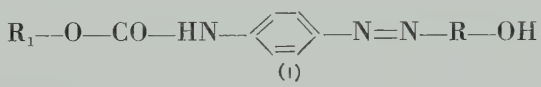
Nuovi coloranti a dispersione.

Nota II - Eteri di monoazoici gialli contenenti gruppi uretanici.

Nota del dott. **Bruno J. R. Nicolaus,** *presentata dal socio* **G. Malquori**

(Adunanza del dì 5 marzo 1960)

Nella nostra prima nota su nuovi coloranti a dispersione abbiamo descritto la sintesi e le proprietà di una serie di monoazoici del tipo

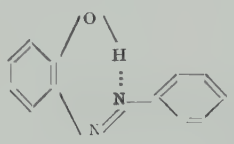


(I)

nei quali significano R_1 un radicale alchilico o arilico ed R un radicale fenilenico copulato in posizione para od orto al gruppo fenolico ed eventualmente sostituito ulteriormente da gruppi non ionici.

Nel corso di ulteriori ricerche sulle relazioni intercedenti tra costituzione chimica e solidità agli alcali ed ai mezzi ossidanti rilevammo che nei composti della formula (1), quelli con il gruppo fenolico in posizione para rispetto al gruppo azoico erano molto più sensibili dei corrispondenti derivati con il gruppo fenolico in posizione orto rispetto al gruppo azoico.

Notoriamente nei composti orto-idrossi-azoici il gruppo fenolico è legato al gruppo azoico a mezzo di un ponte di idrogeno



Questo spiega varie differenze tra i composti orto- e para-idrossi-azoici come la volatilità in corrente di vapore, la difficile solubilità in alcali ed il punto di fusione in generale più basso di quest'ultimi. I coloranti orto-idrossiazoici sono anche più resistenti ai mezzi ossidanti dei corrispondenti para-isomeri.

I composti para-idrossiazoici esistono nelle due forme tautomere

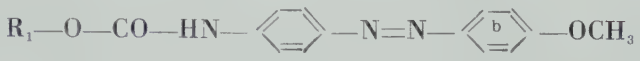
(II) (III)

l'equilibrio tra la forma azoica e quella idrazonica essendo in parte deter-

minato dal solvente [1-4] ed in parte dai sostituenti presenti nei due anelli. In presenza di acqua o piridina la forma azoica predomina essendo stabilizzata da un ponte di idrogeno col solvente. Soluzioni in benzene contengono normalmente una miscela delle due forme, mentre in solventi altamente polari come nitrobenzene predomina la forma idrazonica [5-6].

Eterificando il gruppo fenolico in posizione para, rispetto al gruppo azoico, la sensibilità agli alcali sparisce e la resistenza agli ossidanti aumenta notevolmente.

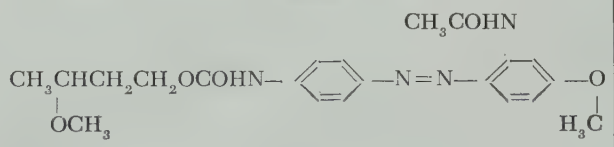
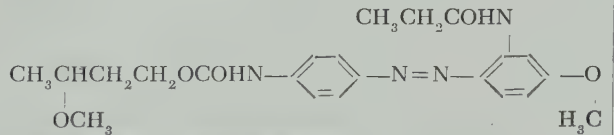
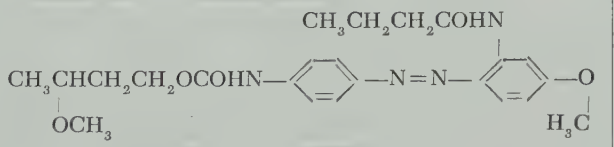
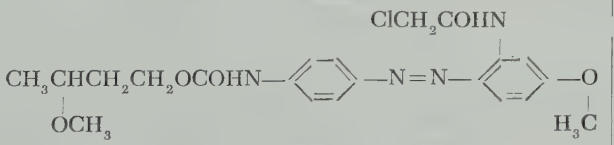
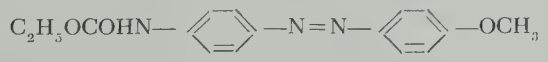
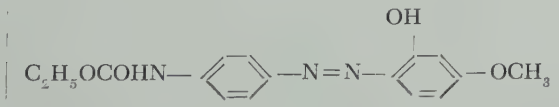
I composti sintetizzati da noi posseggono la formula



(IV)

significando R_1 un radicale arilico o alchilico ed essendo il nucleo *b* eventualmente ulteriormente sostituito da gruppi non ionici. La susseguente Tavola I illustra alcuni eteri monoazoici sintetizzati secondo il metodo I della Tav. II.

TAVOLA I.

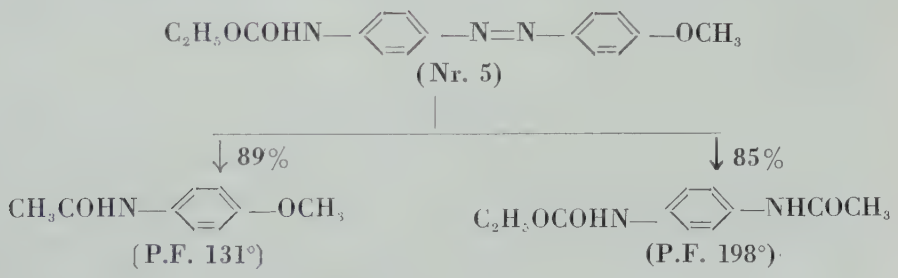
Formula	Solv. di rier.	P. F.	Analisi elementare
	etanolo	146-148°	Calc. C 60,9% H 6,3% N 13,5% O 19,3% Trov. C 60,8% H 6,4% N 13,3% O 19,4%
	id.	129°	Calc. C 61,6% H 6,5% N 13,1% O 18,7% Trov. C 61,6% H 6,6% N 13,0% O 18,7%
	id.	124-125°	Calc. C 62,5% H 6,8% N 12,7% O 18,1% Trov. C 62,3% H 6,7% N 12,9% O 18,1%
	id.	148-150°	Calc. C 56,1% H 5,6% N 17,8% O 12,5% Trov. C 56,2% H 5,8% N 17,9% O 12,6%
	id.	127°	Calc. C 64,2% H 5,7% N 14,0% O 16,0% Trov. C 64,1% H 5,7% N 14,2% O 16,1%
	id.	68-70°	Calc. C 61,0% H 5,4% N 13,3% O 20,3% Trov. C 60,8% H 5,6% N 13,5% O 20,2%

Il gruppo metilico negli eteri dei composti para-idrossi-monoazoici può teoricamente essere attaccato all'ossigeno del gruppo fenolico come all'azoto del gruppo azoico, potendosi derivare questi composti teoricamente sia dalla forma azoica (II) che da quella idrazonica (III), dando luogo ai rispettivi composti

(V) (VI)

Alle condizioni di reazione da noi scelte (alcali acquoso diluito), nelle quali predomina la forma azoica, si sono formati, probabilmente esclusivamente, i derivati O-metilici [cfr. 9], come abbiamo potuto dimostrare in alcuni composti per scissione [cfr. 7-8].

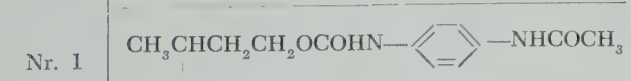
Infatti per riduzione del gruppo azoico in sospensione acquosa neutra con idrosolfito sodico (cfr. 10-13) del composto Nr. 5 della Tavola I abbiamo potuto isolare con buona resa i due seguenti prodotti di scissione (isolati come acetilderivati):



che stanno d'accordo con le formulazioni IV e V, mentre i corrispondenti derivati N-metilici (VI) dovrebbero dare alla scissione altri prodotti.

Negli altri composti Nr. 1, 2, 3, 4 e 6 della Tavola I ci siamo limitati ad isolare un solo prodotto di scissione:

TAVOLA II.

Composto azoico ridotto	Prodotto di scissione isolato	P. F.	Resa
Nr. 1		128°	80%
Nr. 2	id.	id.	79%
Nr. 3	id.	id.	81%
Nr. 4	id.	id.	80%
Nr. 6		198°	89%

Un altro argomento a favore delle formulazioni (IV) e (V) come eteri azoici è la assoluta mancanza della reazione di Diels e Alder con questi prodotti, la quale dovrebbe con una certa probabilità avere luogo in composti aventi struttura chinonica [cfr. formula VI e lett. 1-6].

L'eterificazione del gruppo fenolico ha una leggera influenza ipsocroma sulla curva di assorbimento di questi composti [cfr. spettri sulla Tavola II]; più evidente è l'effetto ipocromo nel recinto di λ_{max}.

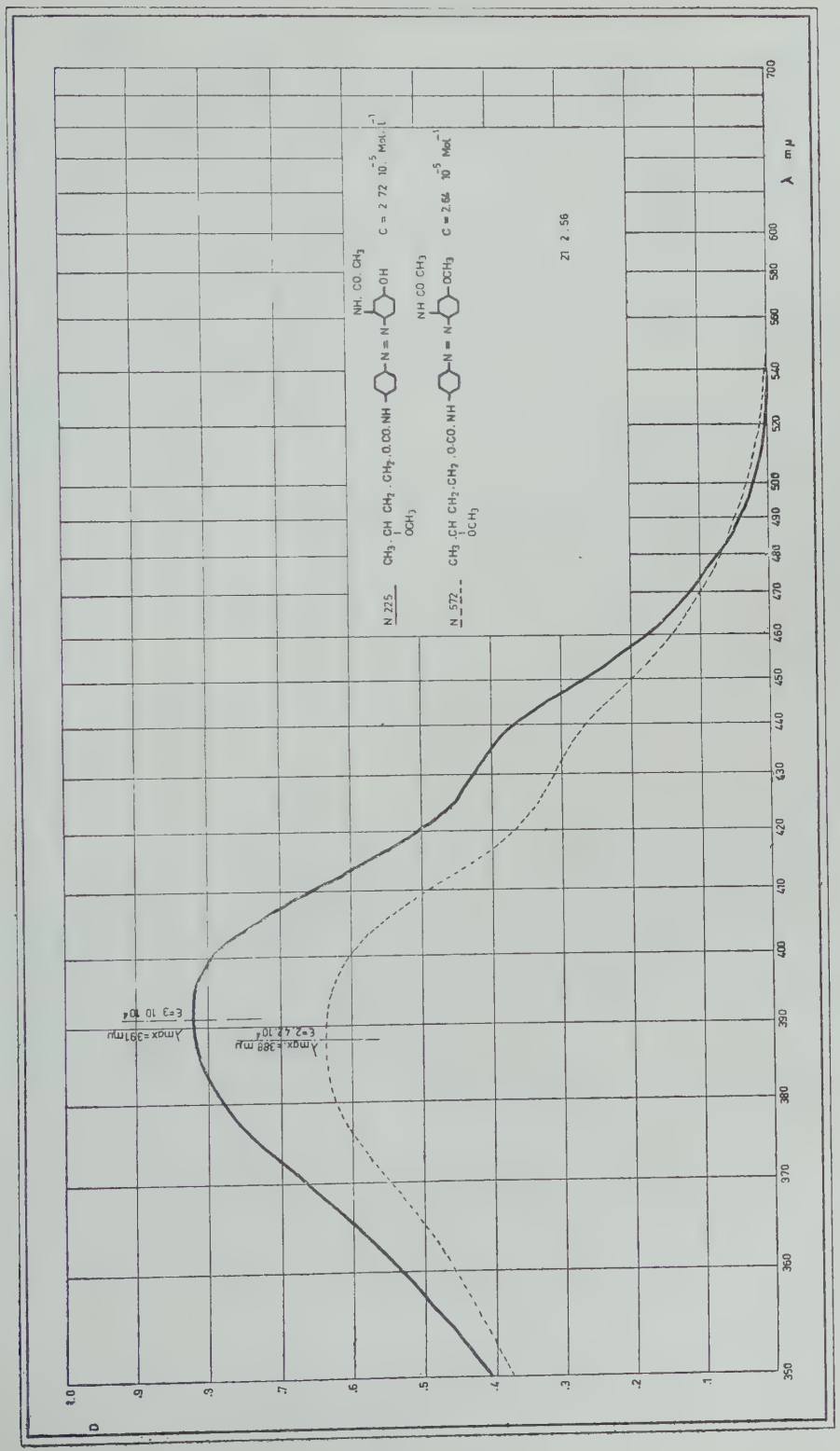
Questa diminuzione del potere di assorbimento, che corrisponde praticamente ad una perdita di intensità di colorazione non ha fortunatamente agli scopi pratici grande importanza, dato che l'effetto maggiore è tra i 370 e 410 mμ, campo nel quale l'occhio umano è molto poco sensibile. Tra i 430 e 540 mμ, campo nel quale l'occhio è molto più sensibile le differenze nel potere di assorbimento dei due composti sono trascurabili [cfr. 14].

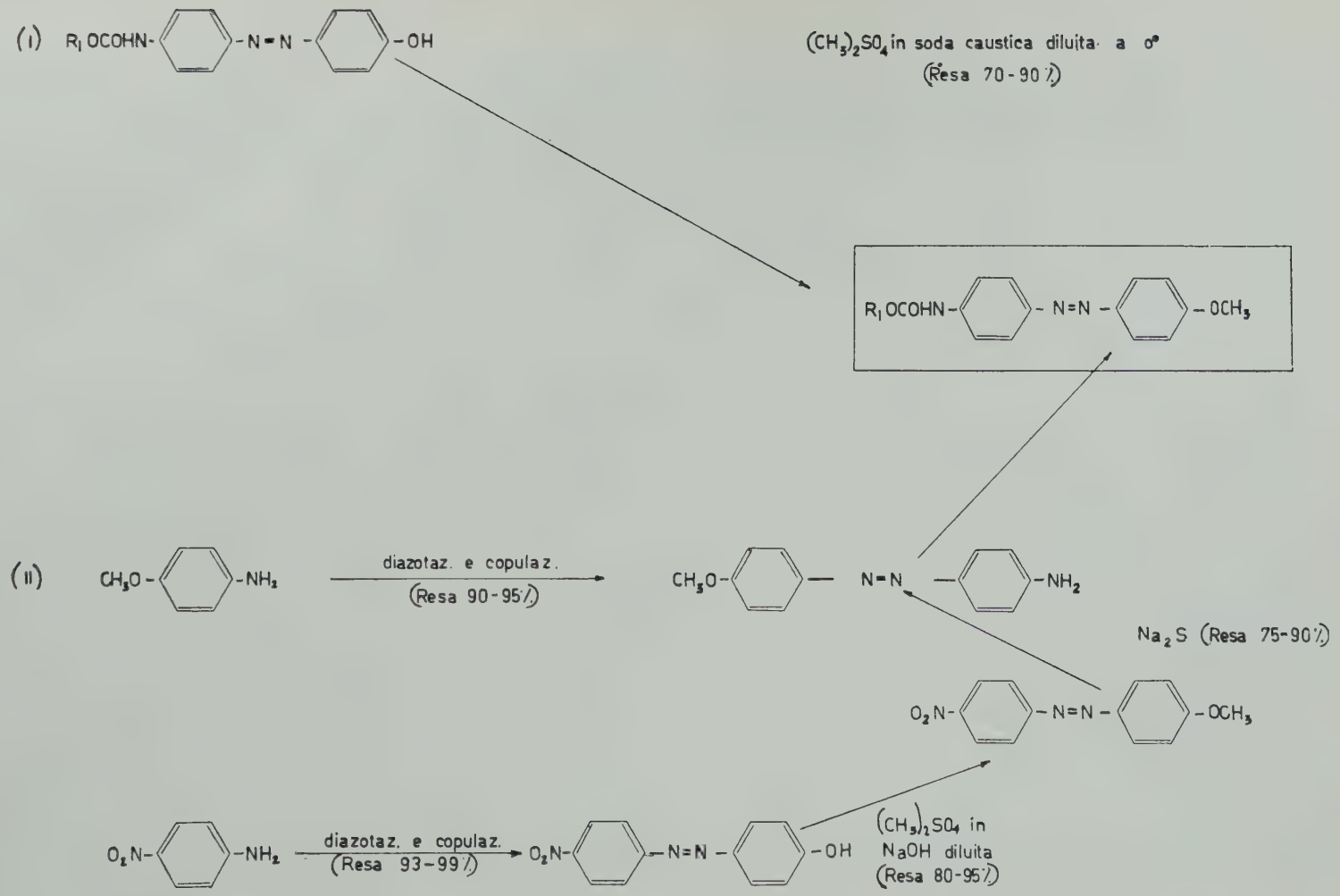
Ai nuovi eteri monoazoici siamo giunti attraverso due metodi di sintesi riassunti nella tavola III.

Operando secondo il metodo I è necessario lavorare a freddo per evitare una idrolisi del gruppo uretanico, normalmente molto sensibile agli alcali. L'alchilazione con solfato di dimetile a 0° è terminata dopo pochi minuti ed il prodotto di eterificazione precipita non essendo più solubile in alcali [cfr. 9].

Il grado di purezza dei composti alchilati ottenuti può venire controllato molto rapidamente per cromatografia di adsorbimento su ossido di alluminio (attività 1) da acetato di etile od acetone. Infatti i composti con gruppi fenolici liberi vengono adsorbiti alla sommità della colonna, mentre gli eteri emigrano. L'acilazione dei composti para-amino-monoazoici secondo il metodo II della Tavola III dà le migliori rese se effettuato in piridina anidra, può però anche venire eseguita in sospensione acquosa tamponata, con buon successo.

Gli altri passaggi del metodo II procedono secondo metodi ben noti e non meritano una discussione particolare.


N 225
CH3 . CH CH2 . CH2 . O.CO.NH
OCH3
NH. CO. CH3
OH
N = N
C = 2 72 10-5 Mol.l-1
N 572
CH3 . CH CH2 . CH2 . O.CO.NH
OCH3
NH CO CH3
OCH3
N = N
C = 2.64 10-5 Mol-1
21 2.56
λmax=388 mμ
E=2 42 10⁴
λmax=391mμ
E=3 10 10⁴
D
λ mμ


(I)
$R_1OCOHN-C_6H_4-N=N-C_6H_4-OH$
$(CH_3)_2SO_4$ in soda caustica diluita a 0°
(Resa 70-90%)
$R_1OCOHN-C_6H_4-N=N-C_6H_4-OCH_3$
(II)
$CH_3O-C_6H_4-NH_2$
diazotaz. e copulaz.
(Resa 90-95%)
$CH_3O-C_6H_4-N=N-C_6H_4-NH_2$
Na_2S (Resa 75-90%)
$O_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_4-OCH_3$
$O_2N-C_6H_4-NH_2$
diazotaz. e copulaz.
(Resa 93-99%)
$O_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_4-OH$
$(CH_3)_2SO_4$ in
NaOH diluita
(Resa 80-95%)

Parte sperimentale.

Preparazione degli eteri monoazoici secondo il metodo I della Tavola III.

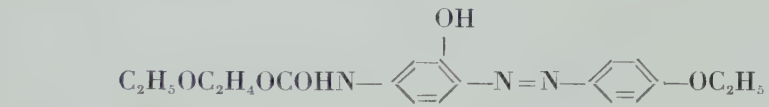
1/10 di mole di para-idrossi-monoazoico viene disciolto a 0° in 400 cc di soda caustica al 2% ca. Sotto forte agitazione si aggiungono goccia a goccia da 2 a 3/10 di mole di solfato di dimetile, mantenendo la temperatura possibilmente sotto 20°. Dopo circa un'ora si filtra l'etere precipitato nel corso della reazione, lo si lava a freddo con alcali diluito e poi con acqua fino a reazione neutra e lo si essicca in vuoto a 70°.

Resa 70-90% della teoria.

Purificazione: ricristallizzazione da etanolo o cromatografia su ossido di alluminio.

Criterio di purezza: analisi elementare, punto di fusione e in prima linea cromatografia su ossido di alluminio da acetato di etile od acetone (ossido di alluminio secondo Brockmann della ditta Merck).

Preparazione dell'etere monoazoico



secondo il metodo II della tavola III.

69 g di 1-ammino-4-etossi-benzene vengono disciolti in 150 g di acqua per aggiunta di 150 g di acido cloridrico al 30%. Si diazota a 0° con una soluzione di 35 g di nitrito sodico sciolto in 100 g di acqua e si copula con una soluzione di 55 g di 1-ammino-3-idrossi-benzene in 500 g di acqua e 30 g di acido acetico glaciale. La copulazione viene portata a termine per aggiunta di 100 g di acetato sodico ed il prodotto precipitato viene filtrato e lavato con acqua fredda.

Il panello di filtrazione viene sospeso finemente in 700 g di acqua e addizionato di 80 g di acetato sodico, 150 g di cloruro sodico e 600 g di ghiaccio. Sotto forte agitazione si introducono 70 g dell'estere etossietilico dell'acido clorocarbonico. Dopo circa sei ore la reazione è terminata, si filtra, si lava con acqua fredda e si essicca in vuoto a 70°.

Resa 177 g di prodotto grezzo pari a 89% della teoria.

Dopo due ricristallizzazioni da etanolo il prodotto fonde a 117° ed è puro per l'analisi.

Calc.	C 61,2%	H 6,7%	N 11,3%	O 21,4%
Trov.	C 60,7%	H 6,7%	N 11,0%	O 21,0%

L'estere etossietilico dell'acido clorocarbonico può venire preparato per introduzione di fosgene nell'alcool corrispondente a 0°.

Scissione degli eteri monoazoici.

1/100 di mole di etere monoazoico viene sospeso finemente in 10 cc di acqua distillata e trattato all'ebollizione con idrosolfito sodico in piccole porzioni fino ad ottenere una soluzione praticamente incolore. Si filtra, si porta un vuoto a secco e si tratta il residuo a caldo con 2-4 cc di anidride acetica. Si filtra di nuovo, si porta sotto vuoto a secco. Il residuo solido viene ricristallizzato da pochi cc di etanolo o acido acetico glaciale.

Reazione di Diels ed Alder.

1/100 di mole di etere monoazoico viene bollito a ricadere per cinque ore in 25 cc di acido acetico glaciale con 5 cc. di ciclopentadiene distillato di fresco [cfr. 1]. Si porta in vuoto a secco e si ricristallizza il residuo da etanolo.

La reazione è stata eseguita con i composti Nr. 1, 2 e 5 della Tavola I. In tutti i tre casi il prodotto di partenza è stato ricuperato con una resa media del 90%. La condensazione non ha nemmeno luogo se si usa al posto del ciclopentadiene il 2,3-dimetilbutadiene [cfr. 15-16] o se si scaldano i componenti in etanolo a ricadere.

La parte sperimentale di questa nota è stata eseguita dall'autore nell'anno 1955-1956 nel Reparto Ricerche della Ditta Sandoz AG Basilea. Le microanalisi sono state eseguite nel reparto analitico (Dott. Schöniger), gli spettri di assorbimento sono stati ripresi nel Reparto chimico-fisico (Dott. Kehrer - Dott. Gugerli) della stessa Ditta.

I nuovi coloranti descritti in questa comunicazione sono stati protetti dei brevetti: USP 2.870.137 e BP 816.308 (SP, DBP e FP in corso di pubblicazione). L'autore desidera ringraziare il Dott. E. Merian per il suo valido appoggio durante l'esecuzione del lavoro sperimentale.

L'indirizzo attuale dell'autore è presso Lepetit S.p.A., Reparto Ricerche, Milano.

Riassunto. — Vengono discusse le relazioni intercedenti tra struttura chimica e sensibilità agli alcali e agli ossidanti dei composti orto- e para-idrossi-monoazoici.

Due metodi di sintesi dei derivati O-alchilici di monoazoici contenenti gruppi uretanici vengono descritti.

Alcuni composti di questo tipo sono stati sintetizzati ed inoltre degradati riduttivamente con idrosolfito sodico ed almeno un prodotto di scissione è stato isolato ed identificato.

L'eterificazione del gruppo fenolico ha un'azione ipsocroma ed ipocroma sugli spettri di assorbimento.

Summary. — The relations between chemical structure and sensibility to alkali and oxydation of ortho- and para-hydroxymonoazocompounds are discussed.

Two different ways for the preparation of O-alkylderivatives of monoazodyestuffs containing carbamic acid ester groups are described.

Some of these compounds have been prepared and reduced by sodiumhydrosulfite. At least one of the degradation products has been isolated and identified.

The etherification of the phenolic group has an hypsochromic and hypochromic influence on the absorption spectra.

BIBLIOGRAFIA

[1] Lauer and Miller. *The Structure of Hydroxyazocompounds.* J. Am. Chem, Soc. **57**, 520 (1935).

[2] Kuhn und Baer. *Ueber die Konstitution der Oxyazoverbindungen.* Ann. **516**, 143 (1935).

[3] Burawoy. *Licht-Absorption und Konstitution. I Mitt. Homöopolare organische Verbindungen.* Ber. **63**, 3155 (1930).
II. Mitt. Heteropolare organische Verbidungen. Ber. **64**, 462 (1931).
VII Mitt. Zur Wirkungsweise positiver Gruppen. Ber. **66**, 228 (1933).

[4] Shingu Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research Tokyo **35**, 78 (1938).

[5] Borsche, Mueller und Bodenstein. *Ueber die Beziehungen zwischen Chinonhydrazonen und para-Oxyverbindungen. VI Mitt. Para-chinondihydrazone aus p-Oxyverbindungen.* Ann. **472**, 201 (1929).

[6] Willstaetter et al. *Ueber eine Umlagerung von Naphtochinonphenylhydrazonen.* Ann. **477**, 161 (1929).

[7] Ramast-Incas et al. Compt. rend. **215**, 468 (1942).

[8] cfr. Bull. Soc. Chim. France **10**, 36, 127, 223 (1943).

[9] Ullmann et Wenner. *Werwendung von p-Toluolsulfonsäureester als Alkylierungsmittel.* Ann. **327**, 114 (1903).

[10] Grandmougin. *Natriumhydrosulfit als Reduktionsmittel.* J. pr. Ch. **76**, 124 (1907).

[11] Grandmougin. *Spaltung von Azofarbstoffen mit Natriumhydrosulfit.* Ber. **39**, 2494 (1906).

[12] Fischer B. *Anleitung zu hyg. Untersuchungen.* H. **60**, 71 (1909).

[13] Franzen und Stieldorf. *Azokörper und Natriumhydrosulfit.* J. pr. (2) **76**, 467 (1907).

[14] cfr. Textile Research J. **17**, 185 (1947).

[15] cfr. Org. Synth. **22**, 37 (1942).

[16] cfr. Org. Synth. **22**, 40 (1942).

Nuovi coloranti a dispersione.

Nota III. - Ammine aromatiche terziarie contenenti gruppi uretanici.

Nota del dott. **Bruno J. R. Nicolaus**, *presentata dal socio* **G. Malquori**

(Adunanza del dì 5 marzo 1960)

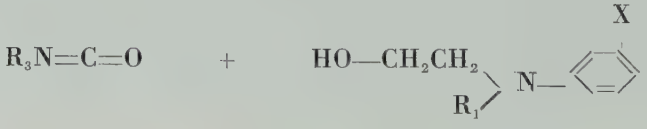
Nelle nostre due precedenti note abbiamo descritto la sintesi e le proprietà di una nuova serie di coloranti monoazoici gialli contenenti gruppi uretanici [1-2].

Il gruppo uretanico determina le straordinarie proprietà tintorie di questi prodotti, aumentandone decisamente l'affinità per la acetilcellulosa, le fibre poliammidiche e poliestere e contribuendo alle alte solidità alla luce ed al lavaggio.

Nell'ambito di ulteriori ricerche in questo campo allo scopo di ottenere coloranti di altre gradazioni di colore e con simili proprietà tintorie abbiamo sintetizzato una serie di ammine aromatiche terziarie capaci di copulazione e contenenti gruppi uretanici.

In questa nota descriviamo brevemente la sintesi e le proprietà di queste dialchilammine, mentre in una prossima nota descriveremo dettagliatamente i coloranti azoici e stirilici che abbiamo sintetizzato partendo da queste. La seguente Tavola I illustra i nostri risultati.

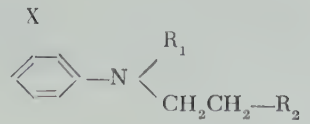
I prodotti elencati sono stati sintetizzati per reazione tra un isocianato ed un gruppo idrossilico



[cfr. 3-4] in soluzione di benzene od anche senza solvente per azione diretta, secondo la reattività dell'isocianato in questione e del suo punto di ebollizione ed in assoluta assenza di umidità [5].

Notoriamente le basi terziarie catalizzano l'addizione degli isocianati a gruppi idrossilici [6], questo fatto spiega probabilmente l'estrema avidità di addizione dei gruppi idrossilici in questione possedenti in posizione β un gruppo amminico terziario.

TAVOLA I.



Nr.	X	R_1	R_2	P.F. °C P.E. °C	Analisi elementare
1	H	etile	—$OCOHNCH_3$	98-101° 0,03 Torr	Calc. C 64,9% H 8,1% N 12,6% O 14,4% Trov. C 64,7% H 8,2% N 12,5% O 14,4%
2	H	etile	—$OCOHNC_2H_5$	110-113° 0,04 Torr	Calc. C 66,1% H 8,5% N 11,9% O 13,6% Trov. C 66,0% H 8,7% N 11,7% O 13,7%
3	H	etile	—$OCOHNC_4H_9$	146-148° 0,02 Torr	Calc. C 68,2% H 9,1% N 10,6% O 12,1% Trov. C 68,2% H 9,0% N 10,7% O 12,0%
4	H	—C_2H_4CN	—$OCOHNC_4H_9$	161-163° 0,01 Torr	Calc. C 66,4% H 7,9% N 14,5% O 11,1% Trov. C 66,1% H 8,2% N 14,3% O 11,3%
5	metile	etile	—$OCOHNC_2H_5$	49-50° (etanolo) 158-160° 0,03 Torr	Calc. C 67,2% H 8,8% N 11,2% O 12,8% Trov. C 67,2% H 8,9% N 11,2% O 12,7%
6	metile	etile	—$NHCOOC_2H_5$	146-148° 0,1 Torr	Calc. C 67,2% H 8,8% N 11,2% O 12,8% Trov. C 67,0% H 8,9% N 11,0% O 12,9%

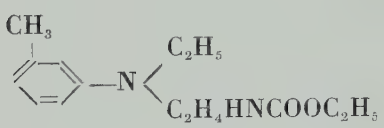
(continuazione Tavola I).

Nr	X	R_1	R_2	P.F. °C P.E. °C	Analisi elementare
7	H	etile	$-OCOHN(CH_2)_8CH_3$	38-39° (metanolo)	Calc. C 71,9% H 10,2% N 8,4% O 9,6% Trov. C 71,7% H 10,3% N 8,3% O 9,8%
8	H	$-C_2H_4-OCOHN(CH_2)_8CH_3$	$-OCOHN(CH_2)_8CH_3$	77-79° (Ligroina)	Calc. C 69,5% H 10,2% N 8,1% O 12,3% Trov. C 69,4% H 10,1% N 8,1% O 12,5%
9	bromo	etile	$-OCOHNC_2H_5$	130-134° 0,01 Torr	Calc. C 49,5% H 6,0% N 8,9% Br 25,4% Trov. C 49,3% H 6,2% N 9,1% Br 25,0%
10	H	etile	$-OCOHN-C_6H_5$	96-97° (benzene)	Calc. C 71,8% H 7,05% N 9,9% O 11,3% Trov. C 71,5% H 7,1% N 9,9% O 11,5%
11	metile	etile	$-OCOHN-C_6H_5$	88-90° (etanolo)	Calc. C 72,5% H 7,4% N 9,4% O 10,7% Trov. C 72,5% H 7,5% N 9,5% O 10,7%
12	metossi	metile	$-OCOHN-C_6H_5$	102-104° (etanolo)	Calc. C 68,0% H 6,7% N 9,3% Trov. C 68,2 H 6,7 N 8,8%
13	H	$-C_2H_4CN$	$-OCOHN-C_6H_5$	92-95° (etanolo)	Calc. C 69,9% H 6,15% N 13,6% O 10,3% Trov. C 69,7% H 5,8% N 13,3% O 9,6%
14	H	etile	$-OCOHN-C_6H_4-OCH_3$	68-69° e 97-98° (etanolo)	Calc. C 68,8% H 7,0% N 8,9% Trov. C 68,9% H 7,1% N 8,9%

(*continuazione Tavola I*).

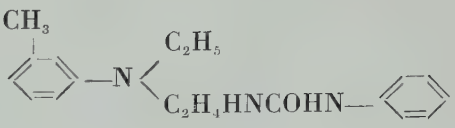
Nr.	X	R_1	R_2	P.F. °C P.E. °C	Analisi elementare
15	H	etile	—OCOHN— —Cl	69-71° (etanolo)	Calc. C 63,9% H 5,9% N 8,8% Cl 11,1% Trov. C 64,1% H 6,1% N 8,5% Cl 11,5%
16	metile	etile	—NHCOHN—	130-132° (etanolo)	Calc. C 72,7% H 7,7% N 14,2% O 5,4% Trov. C 72,3% H 7,7% N 14,1% O 5,5%
17	H	etile	—$OCONH_2$	75-77° (etanolo)	Calc. C 63,5% H 7,7% N 13,5% O 15,4% Trov. C 63,5% H 7,8% N 13,7% O 15,4%
18	H	—C_2H_4—OCOHN—	—OCOHN—	119-120° (etanolo)	Calc. C 68,9% H 5,9% N 10,0% O 15,3% Trov. C 69,0% H 6,1% N 9,8% O 15,5%
19	cloro	—C_2H_4—OCOHN—	—OCOHN—	113° (etanolo)	Calc. C 63,6% H 5,3% N 9,3% Cl 7,8% Trov. C 63,8% H 5,5% N 8,8% Cl 7,9%
20	metile	—C_2H_4—OCOHN—	—OCOHN—	99-101° (etanolo)	Calc. C 69,4% H 6,2% N 9,7% O 14,8% Trov. C 69,6% H 6,3% N 9,5% O 14,8%

I due composti



[Nr. 6]

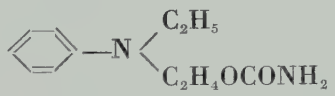
e



[Nr. 16]

i quali contengono rispettivamente un gruppo uretanico invertito ed un gruppo ureico bisostituito sono stati sintetizzati dall'ammina primaria corrispondente per reazione con estere etilico dell'acido clorocarbonico [cfr. 7-9] e per addizione di isocianato di fenile [cfr. 10-12].

Il composto



[Nr. 17]

è stato sintetizzato per fusione di urea con N-etile-N-idrossietileanilina [cfr. 13-15].

I derivati di uretani aromatici sono solidi bianchi ricristallizzabili da etanolo o benzene in aghetti o prismi cerosi, sono insolubili in acqua ed acidi minerali diluiti e solubili in solventi organici. Le ricristallizzazioni da alcooli devono venire eseguite con una certa precauzione per evitare una transesterificazione [cfr. 16-17]. I derivati di uretani aromatici sono instabili al calore e non si lasciano distillare senza decomposizione nemmeno sotto vuoto spinto [cfr. 18]. Al riscaldamento si decompongono in isocianato e composto idrossilico.

Gli omologhi inferiori dei derivati con catena alifatica sono liquidi viscosi distillabili sotto vuoto spinto senza gran decomposizione, sono insolubili in acqua e solubili in acidi minerali diluiti e solventi organici.

I derivati a catena alifatica più lunga sono solidi cerosi incolori a basso punto di fusione, sono solubilissimi in solventi organici ed insolubili in acqua ed acidi minerali diluiti. Sono difficilmente ricristallizzabili.

Parte sperimentale (i numeri dei composti susseguenti corrispondono a quelli della Tavola I).

Preparazione del composto Nr. 1. — 1 mole di N-etile-N-idrossietileanilina (P.F. 35°, P.E. 154° Torr. p. sp. 1,0275/40°, ottenuta per addizione di ossido di etilene a N-monoetilanilina a 140°C) [cfr. 23] viene disciolta in 200 cc di benzene anidro. A 0° si introducono goccia a goccia 1,1 moli di isocianato di metile (P.E. 44-45°C) [cfr. 19-22] e si mantiene il tutto a 0° per quattro ore. Si bolle a ricadere per altre due ore e si distilla sotto vuoto.

Preparazione del composto Nr. 2. — Analogamente al Nr. 1 con isocianato di etile P.E. 58-60° [18, 22].

Preparazione del composto Nr. 3. — Analogamente al Nr. 1 con isocianato di butile [22].

Preparazione del composto Nr. 4. — In 1 mole di N-cianetile-N-idrossietileanilina si introducono 1,15 moli di isocianato di butile [22]. Si mantiene durante la notte a temperatura ambiente, indi si riscalda per due ore a b.m. e si distilla sotto vuoto.

N-cianetile-N-idrossietilanilina: 137 g di N-monoidrossietileanilina P.E. 176° 19 Torr [33], 55 g di acrilnitrile e 20 g di acido acetico glaciale vengono bolliti a ricadere finchè la temperatura interna è salita a 130°C. Si elimina sotto vuoto l'eccesso di acrilnitrile ed acido acetico e si distilla sotto vuoto spinto [cfr. 34-35].

Preparazione del composto Nr. 5. — Analogamente al Nr. 1 per addizione di isocianato di etile P.E. 58-60° [18, 22] ad N-etile-N-idrossietile-m-toluidina. Quest'ultima si ottiene da N-etil-m-toluidina P.E. 216-218° 740 Torr, p. sp. 0.9510/15° per addizione di ossido di etilene a 140°C [cfr. 23, 40]. P.E. 156-158°C, 14 Torr.

Preparazione del composto Nr. 6. — 1000 g di acqua, 300 g di cloruro sodico, 160 g di acetato sodico, 1200 g di ghiaccio triturato e 178 g di N-aminoetile-N-etile-m-toluidina vengono vigorosamente mescolati. Quando la temperatura è scesa a —15° si introducono 132 g di estere etilico di acido clorocarbonico e 40 g di benzene [cfr. 7-9]. Si agita durante la notte a temperatura ambiente, si estrae con benzene, si lava con acqua e si essicca sopra solfato sodico anidro. Si elimina il solvente sotto vuoto e si distilla sotto vuoto spinto.

La N-etile-N-amminoetil-m-toluidina si ottiene per addizione di etilenimmina a N-etil-m-toluidina in presenza di cloruro di alluminio anidro [24-26] o trifluoruro di boro [27].

Preparazione del composto Nr. 7. — Analogamente al Nr. 4 con isocianato di nonile. Quest'ultimo P.E. 104-105°, 14 Torr è stato ottenuto dal cloruro di caprinoile per azione di azotidrato di sodio e decomposizione termica dello aziduro formatosi [cfr. 28].

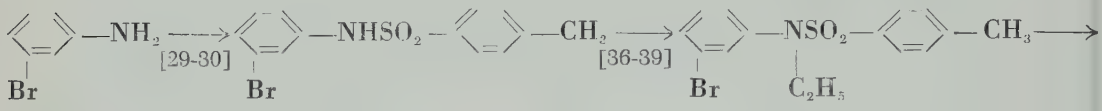
$C_{10}H_{19}ON = 169$	Calc.	C 71%	H 11,2%	N 8,3%	O 9,5%
	Trov.	C 71,3%	H 11,3%	N 9,4%	O 9,2%

Preparazione del composto Nr. 8. — Analogamente al Nr. 4 e 7 a partire da N,N-bisidrossietileanilina e isocianato di nonile [28].

La N,N-bisidrossietile-anilina P.F. 56-58° si ottiene da anilina e ossido di etilene a 140° [cfr. 23, 40].

Preparazione del compostop Nr. 9. — Analogamente al Nr. 1 a partire da isocianato di etile [22] e N-etile-N-idrossietile-m-bromanilina.

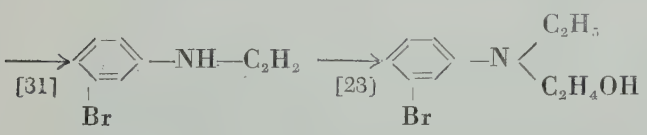
Quest'ultima è stata preparata secondo lo schema:



P.F. 17-18°C
P.E. 251°, 760 Torr

prodotto grezzo

prodotto grezzo



P.E. 98-100°
0,07 Torr

P.E. 125-126° 0,08 Torr
$C_{10}H_{14}ONBr = 244$ Calc. Br 32,8%
Trov. Br 32,5%, 32,7%

Preparazione del composto Nr. 10. — Analogamente al Nr. 4 da N-etile-N-idrossietile-anilina ed isocianato di fenile [cfr. 22 e 32].

Preparazione del composto Nr. 11. — Analogamente al Nr. 4 e 10 da N-etile-N-idrossietile-m-toluidina ed isocianato di fenile [22 e 32].

Preparazione del composto Nr. 12. — Analogamente al Nr. 4 da isocianato di fenile [22, 32] e N-metil-N-idrossietil-m-anisidina P.E. 152-156°, 0,25 Torr.

Preparazione del composto Nr. 13. — Analogamente al Nr. 4 da N-etile-N-cianetile-anilina ed isocianato di fenile [22, 32].

Preparazione dei composti 14 e 15. — Analogamente al Nr. 1 da N-etile-N-idrossietil-anilina ed isocianato di para-metossi-fenile (Eastman Kodak Co.) e rispettivamente isocianato di para-cloro-fenile (Eastman Kodak Co).

Preparazione del composto Nr. 16. — Analogamente al N. 4 e 6 da N-etil-N-amminoetil-m-toluidina [24-27] ed isocianato di fenile [22, 32].

Preparazione del composto Nr. 17. — 165 g di N-etil-N-idrossietil-anilina e 5 g di acetato di piombo vengono mescolati. A 130°C si introducono man mano entro un'ora 70 g di urea finemente polverizzata. La condensazione avviene sotto forte eliminazione di ammoniaca [cfr. 13-15]. Dopo venti ore si prende in benzene, si filtra, si lava con acqua, si essicca sopra solfato sodico anidro e si elimina il solvente sotto vuoto. Si ricristallizza il residuo da etanolo, aghetti incolori P.F. 75-77°C. Resa in prodotto grezzo 150 g pari a 72% della teoria.

Preparazione del composto Nr. 18. — Analogamente al Nr. 4 ed 8 per addizione di isocianato di fenile [22, 32] a N,N-bisidrossietil-anilina.

Preparazione del composto Nr. 19. — Analogamente al Nr. 4 a partire da isocianato di fenile [22, 32] e N,N-bisidrossietil-m-cloro-anilina (P.F. 90-91°C).

Quest'ultima è stata ottenuta per addizione di 2 moli di ossido di etilene a m-cloro-anilina a 140° [cfr. 23, 40].

$C_{10}H_{14}O_2NCl = 215{,}6$ Calc. Cl 16,5%
Trov. Cl 16,2%, 16,3%

Preparazione del composto Nr. 20. — Analogamente al N. 4 e 19 a partire da isocianato di fenile [22, 32] e N,N-bisidrossietil-m-toluidina.

Quest'ultima è stata ottenuta da m-toluidina ed ossido di etilene a 140°C [cfr. 23, 40].

La parte sperimentale di questa nota è stata eseguita dall'autore nell'anno 1956 nel Reparto Ricerche della Ditta Sandoz AG Basilea. Le microanalisi sono state eseguite nel Reparto analitico della stessa Ditta (Dott. Schöniger).

L'A. desidera ringraziare il Dott. E. Merian per le fruttuose discussioni durante l'esecuzione del lavoro sperimentale.

I nuovi intermedi descritti in questa nota sono stati protetti nei brevetti USP 2.909.561 (SP, FP, BP e DBP in corso di pubblicazione).

L'indirizzo attuale dell'autore è presso Lepetit S.p.A., Reparto Ricerche, Milano.

Riassunto. — Vengono descritte sintesi e proprietà di numerose dialchilammine aromatiche mono- o bisostituite nella catena alifatica da gruppi uretanici.

Questi composti i quali vengono descritti per la prima volta rappresentano intermedi per la preparazione di coloranti azoici e stirilici.

Summary. — Synthesis and properties of several aromatic dialkylamines are described which are mono- or bisubstituted in the aliphatic chain by carbamic acid ester groups.

These compounds have been prepared at the first time and are valuable intermediates for the preparation of azo- and styryl-dyestuffs.

BIBLIOGRAFIA

[1] SP 332.136, FP 1.146.212, BP 792.212, DBP 1.061.924 e USP 2.831.850.

[2] USP 2.870.137 e BP 816.308.

[3] Bayer O. *Polyurethane und ihre Bildung.* Angew. Chemie, **59**, 257 (1947).

[4] DRP 728.981 (1937) IG Farbenindustrie AG.

[5] Van Hoogstraten C. W. *Isocyanate* R. **51**, 414 (1932).

[6] Lyons J. M. and Thomson R. H. *Reaction of phenols with phenyl- and 1-naphtylicyanates.* J. Chem. Soc. **1950**, 1971.

[7] Dumas J. Ann., **10**, 284 (1834).

[8] Schreiner L. J. pr. Ch. (2), 124 (1880).

[9] Asburn H. G., Collett A. R. and Lazzell G. L. *β-Alkoxyethyl esters of chlorocarbonic and carbamic acids.* J. Am. Chem. Soc., **60**, 2933 (1938).

[10] Wurtz A. Ann., **71**, 329 (1849).

[11] Hofmann A. W. Ann., **74**, 14 (1850).

[12] Wurtz A. Ann., **80**, 347 (1851).

[13] Cahours A. C. r., **76**, 1387 (1873).

[14] Paquin A. M. *Reaktionen zwischen Harnstoff und Alkoholen.* Z. Naturf., **1**, 520 (1946).

[15] cfr. Org. Synth. Coll. Vol. I, 140 (1948).

[16] DRP 565.319 IG Farbenindustrie AG.

[17] Muehl W. *Verfahren zur Herstellung von Carbaminsäureester von Alkoholen höheren Molekulargewichtes Friedl.*, **19**, 503.

[18] Petersen S. *Niedermolekulare Umsetzungsprodukte aliphatischer Diisocyanate.* Ann., **562**, 219 (1949).

[19] Wurtz A. A. Ch. (3), 42 (1854).

[20] Slotta K. H. und Lorenz L. *Ueber Isocyanate.* I. *Mitt. Herstellung aliphatischer Isocyanate. Ber.*, **58**, 1320 (1925).
II. *Mitt. Umsetzungen des Methylisocyanates unter der Einwirkung von Triäthylphosphin.* Ber., **60**, 298 (1927).

[21] DRP 748.714 (1940) IG Farbenindustrie AG.

[22] Siefken W. Mono- und Polyisocyanate Ann., **562**, 75 (1949).

[23] cfr. Fiat final rep., **1313**, I, 181 (1948).

[24] Bent R. L. et al. *Chemical Constitution, Elektrochemical, Photographic and Allergenic Properties of p-Amino-N-dialkylanilines.* J. Am. Chem. Soc., **73**, 3100 (1951).

[25] Hicks Z. A. *Addition of Amines to Ethylenimine.* Chem. Abstr., **1948**, 4527 f.

[26] Coleman G. H. and Collen F. *Addition of primary and secundary amines to ethylenimine in the presence of Aluminiumtrichloride.* Chem. Abstr., **1947**, 92 c.

[27] Adnan Goeksel. Chimie Ind. (C) XXI, 72 (1956).

[28] cfr. Org. Synth., **24**, 94.

[29] Hinsberg O. und Kessler J. *Ueber die Trennung der primären und sekundären Aminbasen.* Ber., **38**, 906 (1905).

[30] DRP-Anmeldung 66.548 Sch.

[31] Klamann D. und Hofbauer G. *Umamidierung, Umlagerung und Spaltung von Sulfonamiden.* Ann., **581**, 197 (1953).

[32] Siefken W. *Mono- und Polyisocyanate.* IV. *Mitt. Ueber Polyurethane.* Ann., **562**, 99c e 108 (1949).

[33] Jurgiew J. K. et al. Izv. Akad. S.S.S.R., **1951**, 317.

[34] cfr. BP 466.316 (1936) IG Farbenindustrie AG.

[35] cfr. Schmelzer A. und Siefken W. *Privatmitteilung aus Houben Methoden der Org. Chemie.* IV Aufl., Vol. 11/1, pag. 275.

[36] Fletcher T. L. et al. *Derivatives of Fluorene.* I. *N-substituted 2-Aminofluorene and 2-Aminofluorenone.* J. Org. Chem., **20**, 1021 (1955).

[37] Finzi C. *Alchilazioni con gli eteri dell'acido p-toluolsolfonico.* Ann. Chim. appl., **15**, 41 (1925).
DRP 112.177 (1899), Friedl., **6**, 79.

[38] Slotta K. H. und Franke W. *Darstellung und Verwendung höherer Ester der p-Toluolsulfonsäure.* Ber., **63**, 678 (1930).

[39] Sekera V. C. and Marrel C. S. *Higher Alkylsulfonates.* J. Am. Chem. Soc., **55**, 345 (1933).

[40] Donner A. *Ueber Nitroderivate des Benzolazo-α-naphtylglycins.* Ber., **25**, 1613 (1892).

Nuovi coloranti a dispersione.

Nota IV. Monoazoici rossi contenenti gruppi uretanici.

Nota del dott. **Bruno J. R. Nicolaus**, *presentata dal socio* **G. Malquori**

(Adunanza del dì 5 marzo 1960)

Nelle nostre due prime note abbiamo descritto la sintesi e le proprietà di una serie di nuovi coloranti monoazoici gialli caratterizzati dalla presenza di un gruppo uretanico nel componente diazoico [1-2].

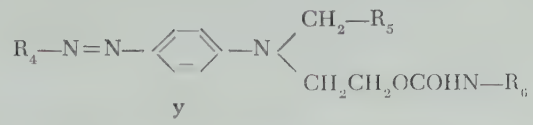
Nella nostra terza nota abbiamo descritto una serie di nuove ammine aromatiche terziarie capaci di copulazione ed anche caratterizzate dalla presenza di un gruppo uretanico alifatico od aromatico in una catena laterale [3].

Il gruppo uretanico, introdotto da noi in coloranti a dispersione, ne aumenta decisamente l'affinità per l'acetilcellulosa, le fibre poliammidiche e poliestere, ne determina l'altissima solidità al lavaggio contribuendo inoltre alla solidità alla luce.

Nell'ambito di ulteriori ricerche in questo campo allo scopo di ottenere coloranti di altre gradazioni di colore e con simili proprietà tintorie abbiamo sintetizzato una serie di monoazoici di colore dal giallo arancione fino al rosso rubino, sui quali riferiamo brevemente in questa nota.

La seguente Tavola I illustra alcuni dei composti da noi ottenuti.

TAVOLA I.



Nr.	R_4	y	R_5	R_6	Solv. di ricr.	P.F.	Analisi el.	
							Calc. N %	Trov. N %
1	2-cloro-4-nitro-fenile	metile	metile	etile	etanolo	130°	16,1	16,0
1a	id.	id.	$-CH_2CN$	id.	id.	158-159°	18,3	18,0
2	id.	id.	metile	fenile	id.	184-186°	14,5	14,7
3	id.	id.	$-CH_2CN$	id.	id.	133-135	16,6	16,7
4	4-nitro-fenile	H	metile	id.	id.	168-170	16,2	16,5
5	id.	metile	id.	id.	id.	173°	15,6	15,6
6	id.	H	H	id.	id.	184°	16,7	16,6
7	2-cloro-4-metilsulfonil-fenile	metile	metile	id.	id.	131-133°	12,2	12,0
8	id.	id.	$-CH_2OCOHN-$	id.	ac. acet. glaciale	179-180°	10,8	11,0
9	4-nitro-fenile	id.	$-CH_2OCONH-$	id.	id.	186°	14,4	14,6

Nr.	R_4	y	R_5	R_6	Solv. di rier.	P.F.	Analisi el.	
							Calc. N %	Trov. N %
10	2-cloro-4-nitrofenile	metile	$—CH_2OCOHN—$	fenile	ac. acet. glaciale	149-150°	13,9	13,7
11	2-cloro-4-metilsulfonil-fenile	id.	id.	id.	id.	179-180°	10,8	11,0
12	4-nitro-fenile	id.	id.	id.	id.	186°	14,5	14,7
13	5-metilsulfonil-benzotiazolil-2-	cloro	id.	id.	id.	209°	12,1	12,0
14	4-nitro-fenile	H	metile	id.	etanolo	170°	16,2	16,0
15	id.	metile	id.	id.	id.	172-173°	15,6	15,5
16	id.	H	H	id.	id.	182-184°	16,7	16,8
17	2-cloro-4-metilsulfonil-fenile	metile	metile	id.	id.	133°	10,9	11,0
18	5-metilsulfonil-benzotiazolil-2-	H	id.	id.	ac. acet. glaciale	$>$ 225° decomp.	13,4	13,0
19	id.	metile	$—CH_2CN$	id.	id.	id.	14,9	14,3
20	id.	H	id.	id.	id.	id.	15,3	14,9
21	4-ciano-fenile	cloro	$—CH_2OCOHN—$	id.	id.	191-193°	14,4	14,4

Nr.	R_4	y	R_5	R_6	Solv. di ricr.	P.F.	Analisi el. Calc. N %	Analisi el. Trov. N %
22	4-ciano-fenile	metile	metile	fenile	etanolo	153-155°	16,4	16,6
23	4-metilsolfonil-fenile	H	$—CH_2CN$	id.	id.	116°	14,2	13,9
24	2-cloro-4-metilsulfonil-fenile	H	id.	id.	id.	164°	13,3	13,6
25	4-nitro-fenile	H	id.	id.	id.	164°	18,3	18,0
26	2-cloro-4-nitrofenile	H	id.	id.	ac. acet. glaciale	168-170°	17,0	16,7
27	4-cloro-fenile	H	id.	id.	id.	138-139°	15,6	15,3
28	4-propionil-fenile	H	id.	id.	id.	145°	14,9	14,8
29	4-acetil-fenile	H	id.	id.	id.	154°	15,4	15,4
30	4-dimetilamminosulfonil-fenile	H	id.	id.	id.	158°	16,2	16,0
31	4-cianofenile	H	id.	id.	id.	154-156°	19,2	19,0
32	2-ciano-4-nitrofenile	H	id.	id.	id.	159-160°	19,5	19,5
33	2-cloro-4-dimetilamminosulfonil-fenile	H	id.	id.	id.	175-177°	15,2	15,3

Ai monoazoici precedenti siamo giunti per diazotazione delle ammine primarie e copulazione con i rispettivi componenti di copulazione [3].

La diazotazione è stata effettuata secondo il grado di basicità dell'ammina in questione in acido minerale diluito od in acido nitrosilsolforico. Il 5-metilsolfonil-2-ammino-benzotiazolo è stato da noi diazotato con ottimo successo in acido fosforico al 85%. Questo composto infatti non è diazotabile in acidi fortemente diluiti come secondo il metodo I e forma con acido solforico concentrato un solfato insolubile che viene molto difficilmente attaccato dall'agente diazotante [cfr. 7-10].

La diazotazione in acido fosforico al 100% procede con rese peggiori che in acido fosforico leggermente diluito, la presenza di piccole quantità di acqua essendo necessarie per la riuscita della reazione; fatto sorprendente che potrebbe essere in relazione con la tautomeria ammino-imminica dei composti 2-ammino-benzotiazolici. I componenti di copulazione contenenti gruppi uretanici a catena alifatica di media lunghezza sono solubili in acidi minerali diluiti [3], mentre quelli contenenti gruppi aromatici sono insolubili. I primi sono stati quindi copulati in soluzione acquosa, mentre i secondi sono stati applicati da soluzione in acido acetico glaciale.

Tutti i composti monoazoici sintetizzati sono stati purificati per ricristallizzazione da acido acetico glaciale od etanolo fino ad essere analiticamente puri. Essi cristallizzano in aghetti o lamine vivamente colorati dal giallo arancione fino al rosso cupo. Tutti i prodotti suddetti si sciolgono in acetone o acetato di etile formando soluzioni di colore dal giallo fino al rosso rubino; in acido solforico concentrato la maggior parte dei composti dà vive e tipiche colorazioni dal rosso arancione fino al rosso cupo, mentre i derivati benzotiazolici danno solo una debole colorazione paglierina.

Come criterio di purezza è stata adottata oltre al punto di fusione e l'analisi elementare la cromatografia di adsorbimento e di ripartizione.

Cromtografia di adsorbimento: su talco da soluzioni in acetone od acetato di etile. I monoazoici in questione in generale emigrano mentre eventuali impurezze a peso molecolare più elevato vengono adsorbite alla sommità della colonna formando zone brune o bleu scuro.

Su ossido di alluminio si ottengono risultati analoghi, alcuni coloranti vengono però anche adsorbiti alla sommità della colonna e possono venire spostati per mezzo di acetone od acetato di etile diluiti con piccole quantità di metanolo od etanolo.

Cromatografia di ripartizione: su carta Schleicher & Schüll Nr. 2043 b acetilata al 24% e come solvente la fase organica ottenuta mescolando 400 g di butanolo, 400 g di acqua e 100 g di acido acetico glaciale. I valori di Rf variano tra 0,2 e 0,7. Buoni risultati ha dato pure sullo stesso tipo di carta una miscela di acetato di etile, piridina ed acqua nel rapporto di 1 : 5 : 10 [4] o su carta Whatman Nr. 1 etere di petrolio saturato con metanolo al 98% [5].

Parte sperimentale.

Metodo I (usato per la preparazione dei composti 1 ed 1 a): 1/10 di mole di ammina primaria viene diazotata a 0° con una soluzione di 7 g di nitrito sodico in 25 g di acqua in presenza di 125 g di acqua e 42,5 g di acido cloridrico al 30%.

La soluzione del sale di diazonio così ottenuta viene filtrata e sotto vigorosa agitazione aggiunta a 0° di 1,1/10 di mole di componente di copulazione disciolta in 200 g di acqua e 15 g di acido cloridrico al 30%. Poco a poco si tampona la miscela per aggiunta di acetato sodico; si filtra a copulazione terminata, si lava con acqua e si essicca sotto vuoto a 80°.

Il colorante grezzo ottenuto con una resa media del 90-98% della teorica viene ricristallizzato da etanolo od acido acetico glaciale.

Metodo II (usato per la preparazione dei composti 2-6, 9-10, 12, 14-16, 21-23 e 25-31): Diazotazione come secondo metodo I. Il componente di copulazione deve venire disciolto in acido acetico glaciale dato che i derivati con gruppo uretanico aromatico sono insolubili in acidi minerali diluiti.

Trattamento ulteriore come secondo metodo I.

Metodo III (usato per la preparazione dei composti 7, 11, 17, 24, 32 e 33): 7 g di nitrito sodico finemente polverizzato e ben secco vengono introdotti in piccole porzioni in 80 g di acido solforico concentrato tra 50° e 60° e sotto vigorosa agitazione. La temperatura non deve sorpassare i 60° se no sfuggono vapori nitrosi. Indi si raffredda a temperatura ambiente e si introduce tra 10 e 20° in piccole porzioni 1/10 di mole della rispettiva ammina primaria. Ad introduzione avvenuta si agita ancora per un'ora a temperatura ambiente indi si scarica su 250 g di ghiaccio finemente triturato, si filtra e si copula per aggiunta di 1,1/10 di mole della componente di copulazione disciolta in acido acetico glaciale secondo il metodo II.

Metodo IV (usato per la preparazione dei composti 13 e 18-20): 1/10 di mole di ammina primaria viene disciolto in 400 g di acido fosforico allo 85% a temperatura ambiente. Tra 0 e 10° si introducono man mano 7 g di nitrito sodico finemente polverizzato ed indi si agita per ore due a temperatura ambiente.

1/10 di mole di componente di copulazione disciolto in 500 g di acido acetico glaciale viene gocciolato nella soluzione del sale di diazonio entro trenta minuti circa.

La miscela viene agitata ancora per un'ora e viene poi scaricata su 1000 g di acqua.

Il colorante precipitato viene filtrato o centrifugato, lavato bene con

acqua fino a reazione neutra ed essiccato sotto vuoto a 80°. Si ricristallizza da acido acetico glaciale.

Per la preparazione del 2-ammino-5-metilsulfonil-benzotiazolo [cfr. 6].

La parte seprimentale di questa nota è stata eseguita dall'autore nell'anno 1956 nel Reparto Ricerche della Ditta Sandoz AG Basilea. Le microanalisi sono state eseguite nel Reparto analitico della suddetta Ditta (Dott. Schöniger). L'autore desidera esprimere i più sentiti ringraziamenti al Dott. E. Merian per le fruttuose discussioni durante il lavoro sperimentale.

I nuovi coloranti descritti in questa nota sono stati protetti nei brevetti DBP 1.061.927, BP 824.443, BE 559.324 (SP, FP e USP in corso di pubblicazione).

L'indirizzo attuale dell'autore è presso Lepetit S.p.A. Reparto Ricerche Milano.

Riassunto. — Vengono descritte sintesi e proprietà di una nuova serie di monoazoici ottenuti copulando vari componenti aromatici ed eterociclici su dialchilammine aromatiche mono- o bisostituite nella catena alifatica da gruppi uretanici.

Numerosi dei nuovi composti i quali vengono descritti per la prima volta sono dotati di ottime proprietà tintorie.

Essi sono stati caratterizzati da analisi elementare e punto di fusione ed il loro grado di purezza è stato determinato per cromatografia di assorbimento e ripartizione.

Summary. — Synthesis and properties of several new monoazodyestuffs are described.

These compounds have been prepared by coupling reaction of aromatic or heterocyclic components on aromatic dialkylamines which are mono- or bisubstituted in the aliphatic chain by carbamic acid ester groups.

They possess excellent dyeing properties and have been characterised by elementar analysis and melting point.

Their purity has been controlled by adsorption and partition chromatography.

BIBLIOGRAFIA

[1] SZ 332.136, FP 1.146.212, BP 792.212, DBP 1.061.924 e USP 2.831.850.

[2] USP 2.870.137 e BP 816.308 (FP, DBP e SZ in corso di pubblicazione).

[3] USP 2.909.561 (SZ, FP, BP e DBP in corso di pubblicazione).

[4] Micheel F. und Schweepe H. *Trennung hydrophober Stoffe auf acetyliertem Papier.* Mikroch. Acta, **1954**, 53-63.

[5] Elliott K. and Telesz L. A. *Paperchromatography of disperse dyes.* J. Soc. Dyers and Colour., **73**, 8 (1957).

[6] cfr. FP 1.098.546 pag. 9, BP 744.877 pag. 12 e USP 2.773.054 pag. 6.

[7] Schoutissen H. A. J. *The diazotisation of very weakly basic amines.* J. Am. Chem. Soc., **55**, 4531 (1933).

[8] Misslin E. *Ueber die Diazotierung von Polynitroaminen.* Helv. Chim. Acta, **3**, 626 (1920).

[9] Hodgson H. H. and J. Walker. *Dibromination of m-bromophenol and related compounds.* J. Chem. Soc , **1943**, 1620.

[10] Hodgson H. H. and Turner H. S. *Influence of the 5-Nitrogroup on the halogenation and nitration of 5-nitro-1-naphtylamine and of some related naphtalides.* J. Chem. Soc., **1943**, 86.

Sulla dispersione di gas in sistemi: solido-liquido fluidizzati.

Nota dei dott. **Leopoldo Massimilla, Antonio Solimando** *ed* **Eduardo Squillace**
presentata dal socio **G. Malquori**

(Adunanza del dì 4 Marzo 1960)

Questa sperimentazione fa parte di una ricerca in corso di svolgimento presso questo Istituto sulle proprietà dei sistemi: solido-liquido-gas, ottenuti iniettando gas in letti di particelle solide fluidizzati con liquidi.

Precedenti esperienze sull'assorbimento di CO_2 in acqua, con e senza solido fluidizzato [1], hanno dimostrato che, a parità di velocità spazio del liquido e del gas, gli scambi di materia tra la fase gasosa e quella liquida sono maggiori nel secondo che nel primo caso.

Ciò è stato spiegato ammettendo che le particelle riducono la superficie specifica di contatto tra il gas ed il liquido, e cioè la superficie di contatto per unità di volume di gas iniettato.

Le particelle solide ridurrebbero la superficie specifica su detta in due modi: aumentando il diametro medio delle bolle di gas formatesi immediatamente al di sopra dell'ugello o della piastra porosa, là dove si genera la dispersione del gas, e favorendo l'aggregazione delle bolle fra loro, mentre risalgono nel letto: solido-liquido fluidizzato.

L'indagine della quale qui si dà conto tende ad isolare ed a studiare separatamente questi due fenomeni determinando i diametri medi di bolle emergenti da letti: solido-liquido fluidizzati di altezze diverse.

In particolare, vengono presi in considerazione gli effetti esercitati sull'andamento dei fenomeni in questione dal grado di espansione del letto fluidizzato, dalla natura e dal diametro medio delle particelle, dalla portata di gas iniettato e dal diametro dell'ugello.

Inoltre vengono forniti dati sulla velocità di ascesa di bolle di gas in sistemi: solido-liquido fluidizzati, i quali sono necessari per un più approfondito esame del fenomeno dell'aggregazione delle bolle.

Parte sperimentale.

I sistemi: solido-liquido realizzati nel corso delle esperienze sono stati ottenuti fluidizzando con acqua letti di particelle costituite da sabbia silicea

($D_s = 0{,}22$ mm) *), grani di vetro «A» ($D_s = 0{,}80$ mm), grani di vetro «B» ($D_s = 1{,}10$ mm) e sabbia ferrifera ($D_s = 0{,}26$ mm).

Si è utilizzata, come mezzo fluidizzante, l'acqua, tal quale era ottenuta dalla condotta cittadina, ad una temperatura di circa 16°C.

Il gas (aria) è stato iniettato nella colonna di fluidizzazione a mezzo di ugelli, ottenuti da aghi di acciaio inossidabile, lunghi 60 mm ed aventi diametri interni di 1 e 0,4 mm.

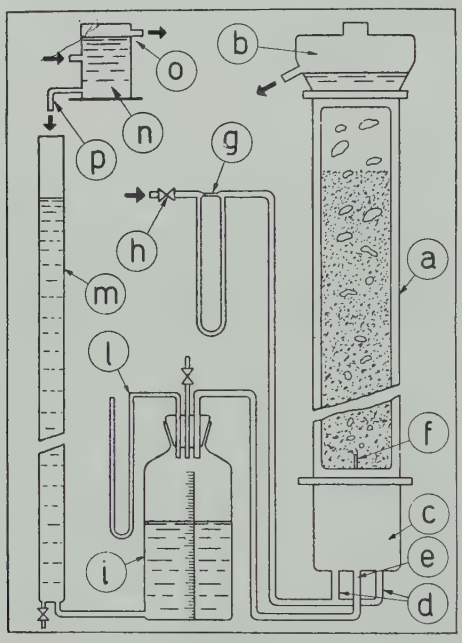


Fig. 1.

Nella Figura 1 è schematicamente rappresentata l'apparecchiatura utilizzata in uno studio fotografico sulla dispersione di gas in sistemi: solido-liquido fluidizzati.

La colonna di fluidizzazione (a) era a sezione rettangolare, di 8,7 e 6,0 cm di lati e di 120 cm di altezza.

Questa colonna, realizzata con lastre di cristallo, terminava con una sezione di disimpegno (b), a tronco di piramide rovesciato, che impediva il trascinamento del solido nelle esperienze con elevate portate della corrente fluidizzante.

Inferiormente la colonna era flangiata ad una camera (c), il cui compito era quello di uniformizzare la corrente liquida fluidizzante.

---

*) Nella « Nomenclatura », in fondo alla nota, sono riportati simboli, significati e dimensioni dei parametri che ricorrono nel testo.

Tra la colonna (a) e la camera (c) era disposto un setto, ottenuto a mezzo di una piastra forellinata e di una retina metallica, che sosteneva il solido da fluidizzare.

Sul fondo della camera (c) erano riportati tre condotti, dei quali: due (d) utilizzati per l'adduzione della corrente d'acqua fluidizzante; il terzo (e) per la sistemazione del gambo dell'ugello (f).

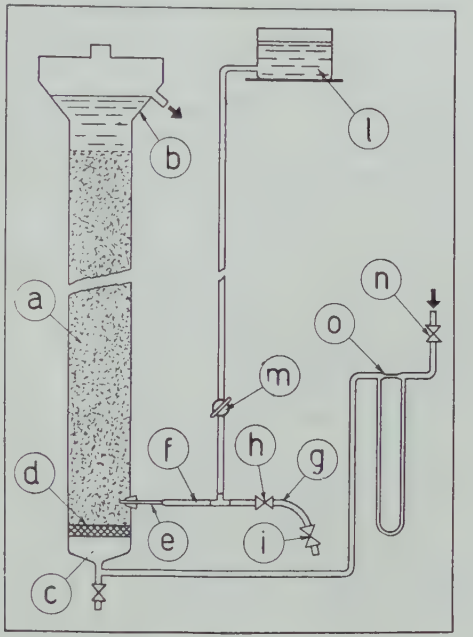


Fig. 2.

I condotti (d) erano collegati attraverso il misuratore di portata (g) e il rubinetto (h) alla pompa di alimentazione dell'acqua.

L'estremità inferiore dell'ugello (f) era collegata al dispositivo di misura della portata del gas effluente.

Questo dispositivo comprendeva: un serbatoio tarato (i) di 9 litri, con relativo manometro (l) per la misura della pressione del gas in esso contenuto; una colonna di carico (m) di circa 3 cm di diametro; un serbatoio di acqua (n), mantenuto a livello costante a mezzo di uno sfioratore (o); un ugello (p) per l'alimentazione della colonna di carico (m).

Nella Figura 2 è schematicamente rappresentata l'apparecchiatura utilizzata per la misura della velocità delle bolle di gas in sistemi fluidizzati: solido-liquido.

La colonna di fluidizzazione (a) era in Perspex, ed aveva un diametro interno di 90 mm ed una lunghezza di 160 cm.

Superiormente detta colonna terminava con una sezione di disimpegno

tronco-conica (b) ed inferiormente con una sezione di uniformizzazione della corrente liquida fluidizzante (c).

Una piastra porosa (d) era utilizzata per sostenere il solido in colonna e per immettere la corrente d'acqua fluidizzante.

Un dispositivo per l'immissione del gas in bolle singole era inserito a 11 cm di distanza da questa piastra.

Questo dispositivo era costituito da un tubo formato da tre spezzoni: il primo di vetro (e), funzionante da tubo di immissione; il secondo (f), anch'esso di vetro, da tubo di spia; il terzo (g), di gomma, munito di due pinze (h) ed (i), da pompetta per l'iniezione del gas.

Il tubo di immissione (e) era adattato alla colonna di fluidizzazione a mezzo di un tappo di gomma.

Si utilizzavano tubi di immissione di: 2,2 - 3 e 4,5 mm di diametro.

Fra il tubo di spia ed il tubo di gomma era derivato un condotto comunicante con serbatoio di acqua (l), disposto ad un'altezza di 4 mt.

Un rubinetto (m) metteva in comunicazione il serbatoio con il dispositivo di immissione delle bolle nella colonna.

La portata della corrente fluidizzante era regolata con il rubinetto (n) ed era controllata con il misuratore (o).

La seguente tecnica sperimentale era seguita nell'indagine fotografica realizzata a mezzo dell'apparecchiatura della Figura 1.

Il solido era versato nella colonna (a) ed era accuratamente costipato.

Indi, misurata l'altezza del letto fisso così ottenuto, si inviava nella colonna la corrente d'acqua fluidizzante e, contemporaneamente, si poneva in pressione il serbatoio (i), facendo fluire acqua dal serbatoio (n) alla colonna di carico (m).

Allorchè l'acqua raggiungeva un certo livello in quest'ultima cominciava l'efflusso dell'aria dall'ugello (f).

A regime la portata della corrente d'acqua fluidizzante, regolata con il rubinetto (h), era tale da realizzare la voluta espansione del letto di particelle fluidizzato e la pressione nel serbatoio (i), misurata dal manometro (l), si manteneva costante.

In queste condizioni, la portata volumetrica di aria immessa nella colonna (a), attraverso l'ugello (f), era praticamente uguale alla portata volumetrica di acqua effluente dall'ugello (p).

Dato che il battente di acqua nel serbatoio (n) era mantenuto costante a mezzo dello sfioratore (o), portate diverse di liquido (e quindi di gas) erano ottenute variando la sezione di efflusso dell'ugello (p).

La portata di aria immessa nella colonna attraverso l'ugello era misurata direttamente dallo spostamento del livello dell'acqua nel serbatoio tarato (i) nel tempo intercorrente tra l'inizio e la fine di ogni prova.

In tal modo si riusciva ad ottenere che la portata di gas fluente attraverso l'ugello rimanesse pressocchè costante per tutta la durata della prova,

anche per le più basse portate alle quali si sperimentava (massima deviazione: 3%).

Raggiunte le condizioni di regime, le istantanee fotografiche erano riprese a mezzo di una Retina II A Kodak, con pellicola Agfa Isopan IFF 13.

Il campo ripreso era di circa 14×21 cm^2. Esso era illuminato a mezzo di un lampeggiatore elettronico Braun.

Da un minimo di 8 ad un massimo di 20 istantanee erano scattate per ciascuna condizione di lavoro.

Le pellicole erano sviluppate ed esaminate direttamente a mezzo di un proiettore.

Il diametro delle singole bolle emergenti dal letto fluidizzato era ottenuto mediando la lunghezza degli assi minore e maggiore di ciascuna di esse.

I diametri medi cui si fa riferimento nel corso della nota riguardano tutte le bolle apparse in tutte le fotografie scattate per una data condizione di lavoro: da un minimo di 50 ad un massimo di 250 bolle.

Nelle esperienze realizzate a mezzo dell'apparecchiatura di Figura 2 si usava invece la seguente tecnica sperimentale.

Regolata la portata della corrente liquida fluidizzante a mezzo del rubinetto (n), si realizzava dapprima il letto di particelle fluidizzato di fissato grado di vuoto; successivamente, schiacciando il tubo di gomma (g), e manovrando il rubinetto (m), si introduceva una bolla nel tubo di spia (f).

In questa fase dell'operazione la pinza (h) era aperta e quella (i) chiusa.

La pinza (h) era poi chiusa e, a mezzo del rubinetto (m), la bolla contenuta nel tubo di spia (f) era incanalata nel tubo di immissione (e), ove si frazionava in bolle più piccole o rimaneva inalterata a seconda del diametro di quest'ultimo, delle dimensioni iniziali della bolla, nonchè della rapidità con cui si apriva il rubinetto (m).

Tutte le bolle formatesi nel tubo di immissione (e), tranne una, erano poi allontanate, o dal di dietro, aprendo delicatamente la pinza (h), o sul davanti, a mezzo del rubinetto (m).

La bolla isolata, la cui lunghezza era misurata a mezzo di un calibro, era successivamente sospinta nella colonna (a) aprendo rapidamente il rubinetto (m).

Con un cronometro si misurava il tempo intercorso tra l'istante in cui si immetteva la bolla in colonna e quello in cui essa emergeva dal letto fluidizzato.

In quasi tutte le prove il tratto di colonna sul quale veniva realizzata la misura della velocità di bolle singole era di 137 cm.

Quando la riserva di aria da immettere nella colonna sotto forma di bolle era esaurita, essa era rinnovata chiudendo la pinza (h), aprendo la pinza (i) e facendo gocciolare l'acqua contenuta nel tubo (g).

Risultati sperimentali.

Nelle Figure da 3 a 9 e nella Tabella I è mostrato l'effetto esercitato dalle diverse variabili prese in considerazione sull'andamento della dispersione di gas in sistemi: solido-liquido fluidizzati.

La Figura 3 e la Tabella I mostrano come il diametro e la natura delle particelle, il grado di espansione del letto, la portata di gas iniettato ed il diametro dell'ugello influenzino la formazione delle bolle in detti sistemi.

Il diametro medio D_{mo}, nella Figura 3 e nella Tabella I, si riferisce ad esperimenti con letto fluidizzato molto basso, nei quali la distanza tra la sommità del letto stesso e l'estremità dell'ugello era di circa 6 cm.

Data questa piccola distanza era possibile di supporre trascurabile l'effetto dell'aggregazione delle bolle e di considerare quindi i valori di D_{mo} come degli indici del grado di dispersione del gas immediatamente a valle dell'ugello.

La tendenza delle bolle a raggrupparsi in bolle più grosse mentre risalgono nei letti fluidizzati è mostrata nelle Figure da 4 a 9 per differenti valori del diametro dell'ugello e della portata di gas iniettato e per sistemi: solido-liquido diversi tra loro, sia per il tipo delle particelle sia per il grado di espansione.

TABELLA I.

Sferette di vetro « A ».

Reciproco del grado di espansione del letto fluidizzato, $\frac{L_o}{\Delta L} = 1{,}9$.

Diametro dell'ugello d_n, mm	Portata di gas effluente G, lt min^{-1}	Diametro medio delle bolle D_{mo}, mm
0,4	0,031	3,2
0,4	0,080	3,8
0,4	0,150	4,2
1,0	0,150	4,8
1,0	0,270	4,8
1,0	0,390	5,2

Seguendo la tecnica sperimentale innanzi considerata, ciascuno dei diametri medi D_{mzz} è stato ottenuto mediando i diametri di bolle emergenti dalla sommità del letto fluidizzato ad una distanza Z dall'ugello.

Pertanto, nel diagrammare i dati delle esperienze nelle Figure da 4 a 9, si è implicitamente assunto che i valori di D_{mzz} non dipendono dall'altezza del letto fluidizzato al disopra del livello Z, qualunque essa possa essere.

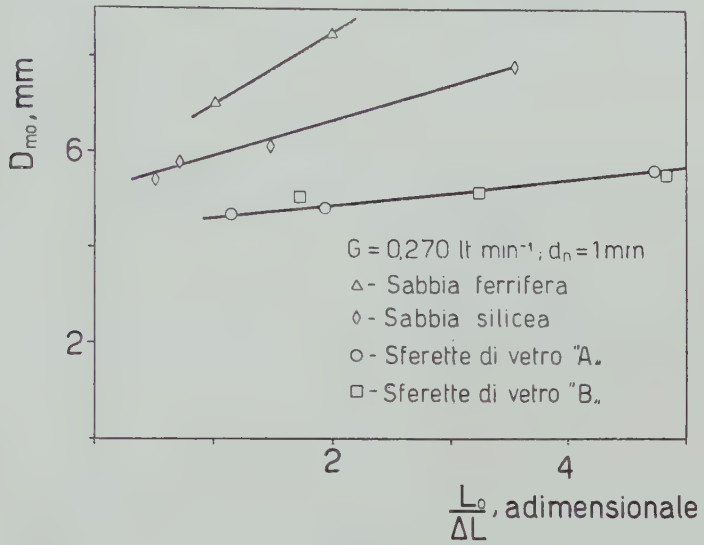


Fig. 3.

Si è anche ammesso che l'aumento di D_{mzz} con Z dipenda solamente dall'aggregazione delle bolle tra loro. L'effetto della riduzione della pressione sulle dimensioni delle bolle è stato trascurato.

Nel diagramma di Figura 10 i valori della superficie specifica di contatto tra il gas ed il sistema: solido-liquido sono forniti in funzione del diametro medio D'_m. Per ciascuna delle condizioni di esperienza, questi valori sono stati ottenuti rapportando la sommatoria delle superficie $\Sigma \pi D_b^2$ alla sommatoria dei volumi $\Sigma \frac{\pi}{6} D_b^3$ di tutte le bolle fotografate.

In fine, nelle Figure da 11 a 16 sono forniti i diagrammi: velocità di ascesa-diametro della bolla, ottenuti nelle esperienze realizzate con l'apparecchiatura di Figura 2.

* * *

L'effetto delle particelle sulla formazione di bolle di gas in letti di particelle solide fluidizzati con liquidi è piuttosto complesso. Sia le proprietà del letto, sia le modalità dell'immissione del gas influenzano infatti il diametro medio delle bolle immediatamente a valle dell'ugello, come appare dal diagramma di Figura 3 e dalla Tabella I.

Un confronto tra la dispersione di gas in liquidi ed in sistemi fluidizzati: solido-liquido sembrerebbe un buon punto di partenza per lo studio del problema in questione

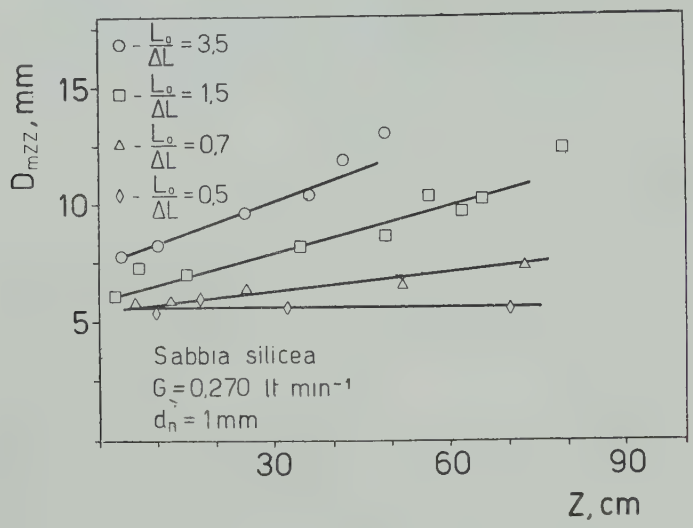


Fig. 4.

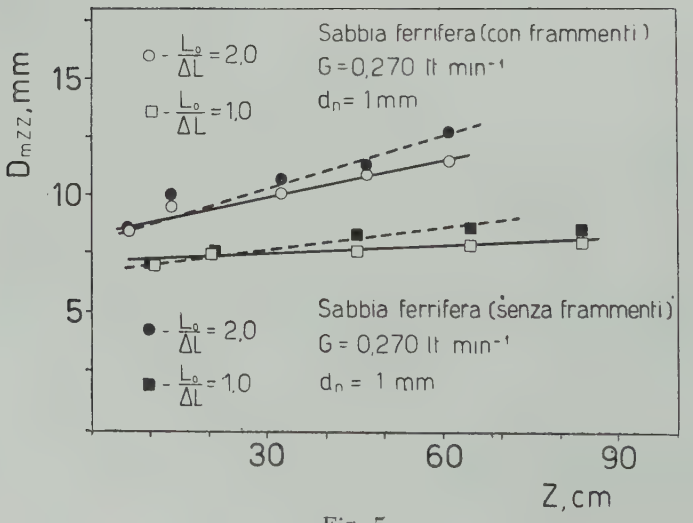


Fig. 5.

Tuttavia i nostri tentativi di interpretare i dati sperimentali, tenendo conto delle equazioni valide nel caso della formazione di bolle di gas in liquidi, hanno avuto scarso successo.

Al contrario, l'effetto delle particelle sulla tendenza delle bolle ad aggregarsi, mentre risalgono in letti di particelle solide fluidizzati con liquidi, sembra essere più facile da studiare.

Le Figure da 4 a 9 mostrano che l'andamento dei diagrammi: diametro medio delle bolle — distanza dall'ugello, dipende poco dalla natura e dal diametro delle particelle, così come dal diametro dell'ugello e dalla portata

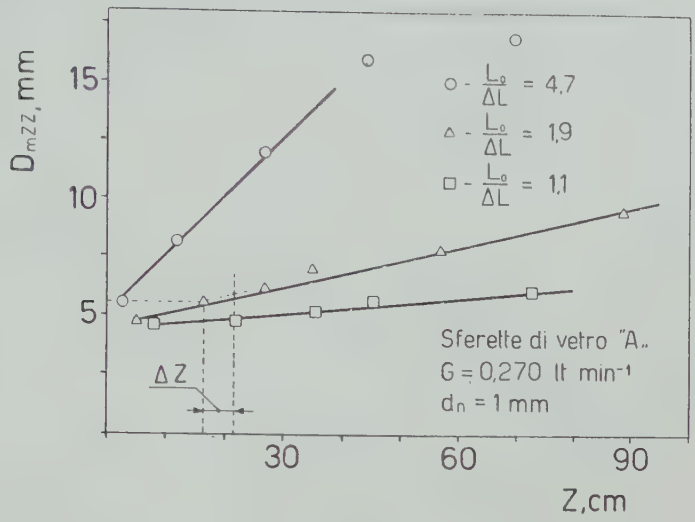


Fig. 6.

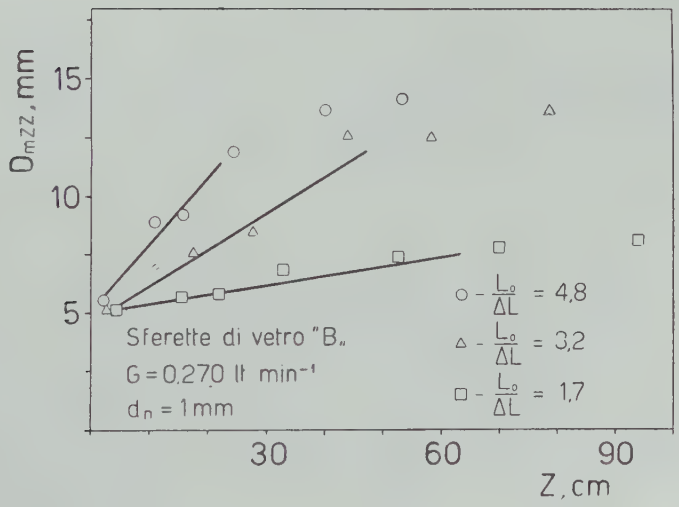


Fig. 7.

di gas iniettato. Esso dipende essenzialmente dal grado di espansione del letto.

Inoltre, in prima approssimazione, si può assumere che i diametri medi delle bolle crescano proporzionalmente alle distanze dall'ugello, almeno fino a certi valori di queste ultime.

Pertanto si può scrivere la seguente equazione:

$$\frac{D_{mzz} - D_{m0}}{Z} = a \left(\frac{L_0}{\Delta L} \right)^b \qquad (1)$$

in cui: D_{mzz} è il diametro medio dellle bolle alla distanza Z dall'ugello; D_{mo}

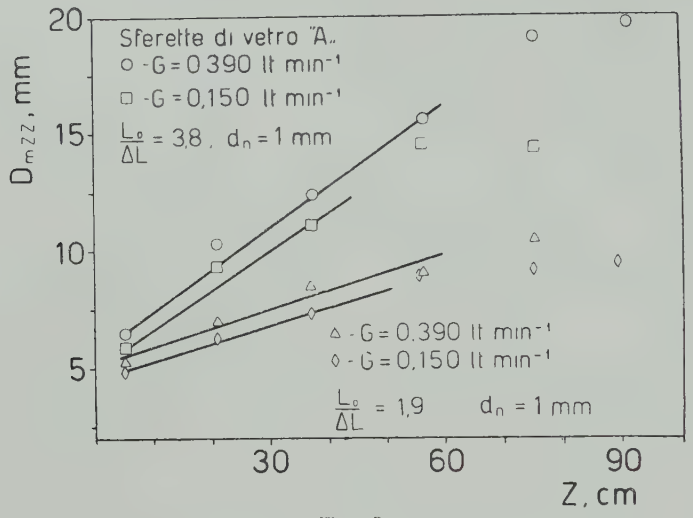


Fig. 8.

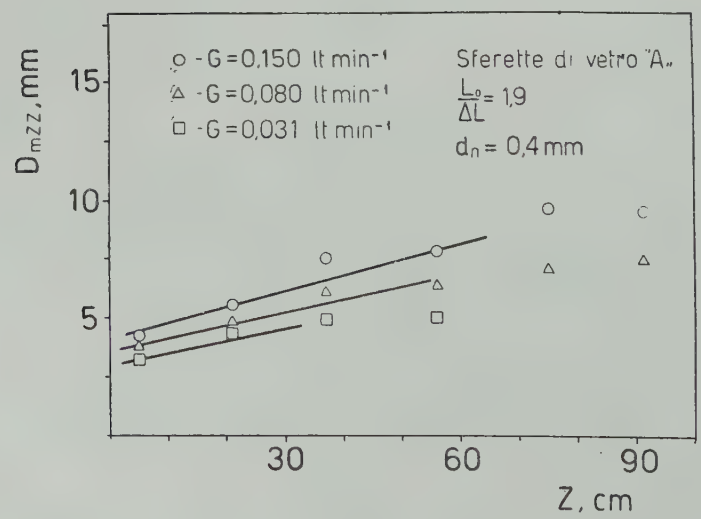


Fig. 9.

è il diametro medio delle bolle immediatamente al disopra dell'ugello; $\frac{L_0}{\Delta L}$ è l'inverso del grado di espansione del letto; *a* e *b* sono dei coefficienti numerici.

Naturalmente, la equazione (1) è valida solo nel campo dei valori di Z

nel quale esiste la proporzionalità tra Z e D_{mZZ}. Le Figure da 4 a 9 mostrano che questo campo dipende esso stesso dal grado di espansione del letto, aumentando quando il grado di espansione aumenta.

Per mezzo del diagramma di Figura 17 i valori di *a* e *b* nella equa-

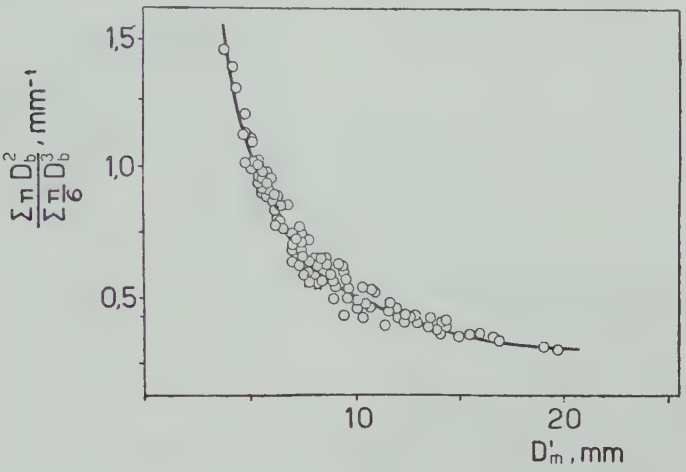


Fig. 10.

zione (1) sono stati ottenuti sulla base dei dati di tutte le esperienze svolte: essi sono rispettivamente eguali a $2{,}7\times10^{-3}$ e ad 1,3.

La dispersione dei dati nel diagramma di Figura 17 non può sorprendere. L'equazione (1) ha solamente un significato empirico.

Uno studio più approfondito delle curve: diametro medio delle bolle-distanza dall'ugello, sarà svolto più innanzi.

Aggregazione di bolle risalenti in sistemi: solido-liquido fluidizzati.

La tendenza delle bolle risalenti in sistemi: solido-liquido fluidizzati a raggrupparsi va esaminata tenendo conto delle caratteristiche delle condizioni di moto delle bolle in tali sistemi, in particolare: dell'andamento della velocità di ascesa delle bolle al variare del loro diametro.

Difatti perchè due bolle distaccatesi dall'ugello in tempi diversi si aggreghino è necessario che la bolla che è partita per ultima raggiunga quella che è partita per prima.

La limitata tendenza delle bolle risalenti in colonne d'acqua ad aggregarsi sembra dipendere proprio dal fatto che in acqua la velocità di ascesa delle bolle rimane pressocchè inalterata entro un largo campo di valori del loro diametro (da 3 a 20 mm).

Dalla Figura 18 appare difatti che le velocità di bolle singole in acqua [2] crescono rapidamente con il diametro, per diametri compresi tra

0 e 1,5 mm, giungono ad un massimo, decrescono leggermente per diametri fino a circa 7 mm e poi, lentamente, cominciano a crescere di nuovo.

Le curve: velocità di ascesa-diametro della bolla, ottenute con sistemi: solido-liquido fluidizzati (Figure da 11 a 16), seguono invece tutt'altro andamento.

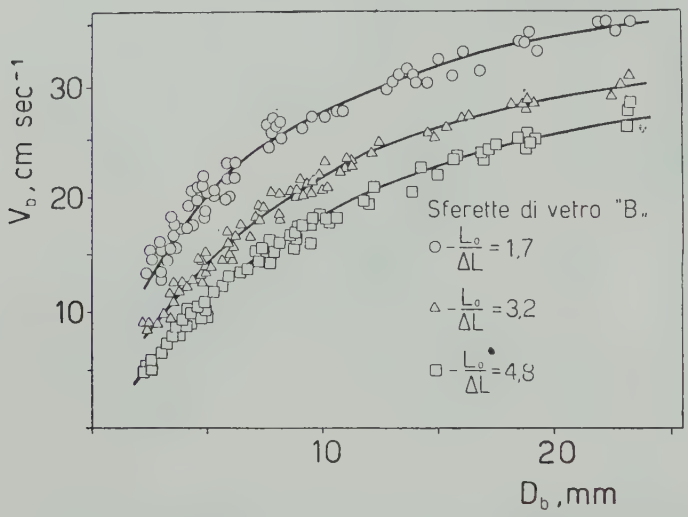


Fig. 11.

In linea di massima si può dire che queste curve assomigliano alle curve: velocità di ascesa-diametro della bolla, riscontrate in esperienze con liquidi viscosi [3] (Figura 18) *).

Contrariamente a quanto si verifica per il caso dell'acqua, nel caso di sistemi: solido-liquido fluidizzati, la velocità delle bolle aumenta con conti-

---

*) Nella Figura 18 il diagramma a tratto pieno è stato prolungato per valori dei diametri delle bolle minori di quelli per i quali si è sperimentato, tenendo conto delle equazioni di Stokes:

$$(2) \qquad V_b = \frac{2}{9} \frac{\rho}{\mu} g r^2 \quad ; \quad 0 < \frac{V_b\, r\, \rho}{\mu} \leqslant 0{,}3$$

e di Oseen [4]:

$$(2') \qquad V_b = -\frac{1{,}33}{r\,\rho}\,\mu + \sqrt{\left(\frac{1{,}33}{r\,\rho}\,\mu\right)^2 + 0{,}593\, g r} \quad ; \quad 0{,}3 < \frac{V_b\, r\, \rho}{\mu} \leqslant 1$$

in cui: V_b è la velocità della bolla, r il suo raggio, μ e ρ sono la viscosità e la densità del mezzo in cui la bolla si muove, e g è il fattore di conversione dal sistema pratico a quello assoluto.

Un buon raccordo è stato ottenuto assumendo per μ il valore di 62,5 centipoises.

È interessante notare come questo valore della viscosità sia dello stesso ordine di grandezza di quelli ottenuti da Trawinski per sistemi: solido-liquido fluidizzati di caratteristiche analoghe a quelle del sistema considerato [5].

nuità all'aumentare del loro diametro, entro un campo di valori del diametro molto esteso, da 0 fino a 20 mm.

Di conseguenza vi è un rilevante divario tra le velocità di ascesa che competono a bolle di diverso diametro.

Dall'assieme dei diagrammi delle Figure da 11 a 16 appare poi che, en-

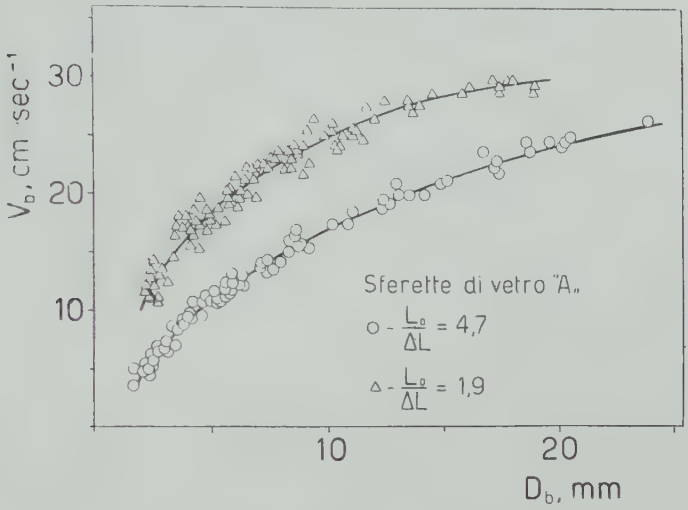


Fig. 12.

tro certi limiti, indipendentemente dalla natura e dal diametro delle particelle che costituiscono il letto fluidizzato, è il grado di espansione del sistema a caratterizzare la forma delle curve: velocità di ascesa-diametro della bolla.

Tale constatazione spiega come, in prima approssimazione, sia stato possibile di esprimere gli andamenti dei diametri medi delle bolle al variare delle distanze dall'ugello attraverso una relazione del tipo della (1).

In questa espressione il coefficiente angolare della variabile: altezza del letto è, come risulta dal diagramma di Figura 17, una funzione del grado di espansione e, quindi, sebbene empiricamente, porta a conto l'influenza esercitata dalla maggiore o minore espansione del letto fluidizzato sulla velocità di ascesa di bolle di diverso diametro.

Tenendo conto delle velocità di ascesa delle bolle al variare del diametro si intravede anche, almeno qualitativamente, perchè nei diagrammi delle Figura da 4 a 9, il diametro medio delle bolle tenda a diventare costante a distanze sufficientemente grandi dall'ugello.

Al procedere del fenomeno di aggregazione i diametri delle bolle crescono e, quindi, data la forma delle curve delle Figure da 11 a 16, il divario tra le velocità di ascesa di bolle susseguentesi si riduce e, con esso, si riduce anche la possibilità che due bolle, muoventesi ad una certa distanza l'una dall'altra, hanno di raggrupparsi.

È però il caso di notare come il divario tra le velocità di ascesa di bolle di diverso diametro non è il solo fattore che determina nei diagrammi delle Figure da 4 a 9 la distanza minima a partire dalla quale il diametro medio delle bolle rimane costante e, in linea generale, l'andamento di detti diagrammi.

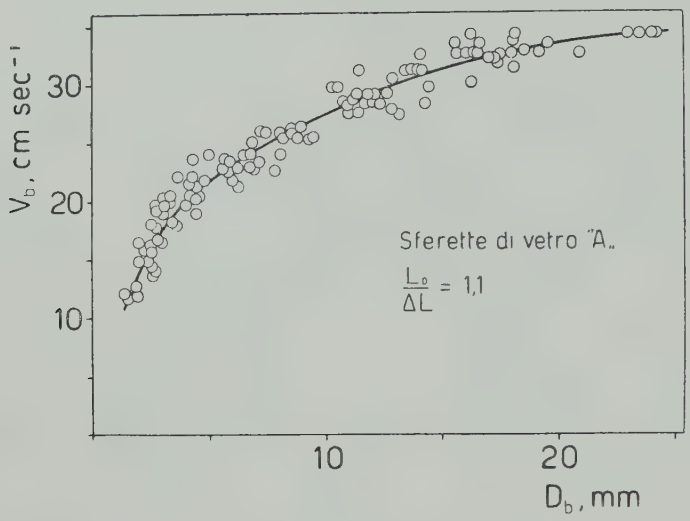


Fig. 13

Altri fattori debbono essere considerati, che dipendono, oltre che dal grado di espansione del sistema, anche dalla portata del gas fluente attraverso l'ugello e dalla sezione di quest'ultimo.

Un'analisi più approfondita della influenza degli andamenti delle curve: velocità di ascesa-diametro della bolla, sulla tendenza ad aggregarsi di bolle risalenti in letti di particelle solide fluidizzati con liquidi è resa difficile dalla grande varietà dei diametri delle bolle che si formano all'atto della rottura del getto di gas fluente attraverso l'ugello.

Ciascuna di queste bolle ascende il letto fluidizzato con una sua velocità, che dipende essenzialmente dal suo diametro e, pertanto, potrà sorpassare bolle partite in anticipo ed aventi diametri minori e potrà esser sorpassata da bolle partite in ritardo ed aventi diametri maggiori.

Da ciò appare come sia difficile determinare il numero di sorpassi che hanno luogo nell'unità di tempo in un certo tratto del letto fluidizzato, numero dal quale ovviamente dipende il numero di collisioni fra bolla e bolla.

Una notevole semplificazione può essere realizzata suddividendo, secondo i diametri, in due o tre schiere l'assieme delle bolle che si generano all'atto della dispersione del getto di gas ed assegnando come diametro medio, a ciascuna delle schiere, la media dei diametri di tutte le bolle facenti parte di quella schiera.

Cominciando a supporre di suddividere l'assieme delle bolle in due schiere: schiera delle bolle grandi e schiera delle bolle piccole, indichiamo con D_p, V_p, e con D_g, V_g, il diametro medio e la velocità media, rispettivamente, delle bolle della schiera delle bolle piccole e di quella delle bolle grandi.

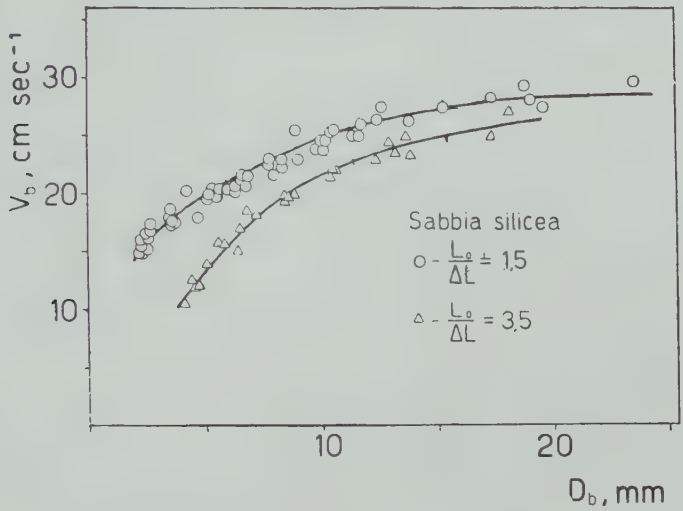


Fig. 14.

Indichiamo ancora con n_p e con n_g il numero di bolle piccole e di bolle grandi che attraversano nell'unità di tempo la generica sezione ZZ di un letto: solido-liquido fluidizzato, alla distanza Z dall'ugello.

Consideriamo poi un'altra sezione Z'Z' ad una distanza Z+Δ Z dall'ugello e determiniamo il numero di sorpassi di bolle piccole da parte di bolle grandi che hanno luogo nell'unità di tempo tra ZZ e Z'Z'.

La bolla piccola media percorrerà il tratto ΔZ in un tempo Δt_p dato da:

$$\Delta t_p = \frac{\Delta Z}{V_p} \tag{3}$$

Supponendo che detta bolla abbia attraversato la sezione ZZ al tempo $t = 0$, essa potrà essere sorpassata da tutte quelle bolle grandi che attraversano la stessa sezione nell'intervallo di tempo $\Delta t'$, tra $t = 0$ e $t = 0 + \Delta t'$, definito dalla relazione:

$$\Delta t_p \; V_p = (\Delta t_p - \Delta t') \; V_g$$

da cui:

$$\Delta t' = \frac{V_g - V_p}{V_g} \; \Delta t_p$$

D'altra parte, tenendo conto della (3), si ha:

$$\Delta t' = \frac{V_g - V_p}{V_g} \frac{\Delta Z}{V_p}$$

Inoltre se n_g è il numero delle bolle grandi che attraversano la sezione ZZ nell'unità di tempo, sarà:

$$n_g \, \Delta t' = n_g \left(\frac{1}{V_p} - \frac{1}{V_g} \right) \Delta Z$$

il numero delle volte che una bolla piccola sarà sorpassata da bolle grandi nel passaggio dalla sezione ZZ a quella Z'Z'.

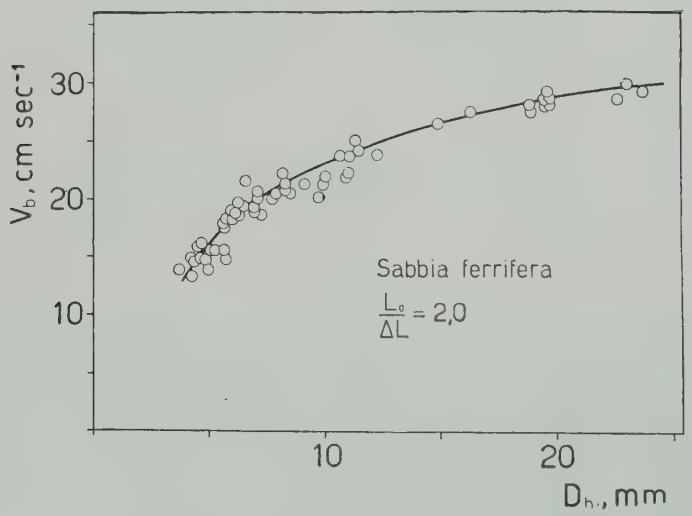


Fig. 15.

Dato poi che nell'unità di tempo n_p bolle piccole attraversano la sezione ZZ, il numero totale di sorpassi ΔN^* tra ZZ e Z'Z' nell'unità di tempo, sarà:

$$\Delta N^* = n_g \, n_p \left(\frac{1}{V_p} - \frac{1}{V_g} \right) \Delta Z$$

Indicando poi con C la frazione di sorpassi che danno luogo a collisioni tra bolle rispetto al numero totale di sorpassi, sarà:

(4) $$\Delta N = C \, n_g \, n_p \left(\frac{1}{V_p} - \frac{1}{V_g} \right) \Delta Z$$

in cui ΔN è il numero totale di collisioni che hanno luogo nell'unità di tempo nel tratto ΔZ tra le sezioni ZZ e Z'Z'.

Nel caso in cui si supponga di suddividere le bolle che attraversano la generica sezione ZZ in tre schiere: schiera delle bolle piccole, medie e grandi, saranno D_p, V_p ed n_p; D_m, V_m ed n_m; D_g, V_g ed n_g, il diametro, la velocità ed il numero delle bolle, rispettivamente, piccole, medie e grandi che attraversano la sezione generica suddetta nell'unità di tempo.

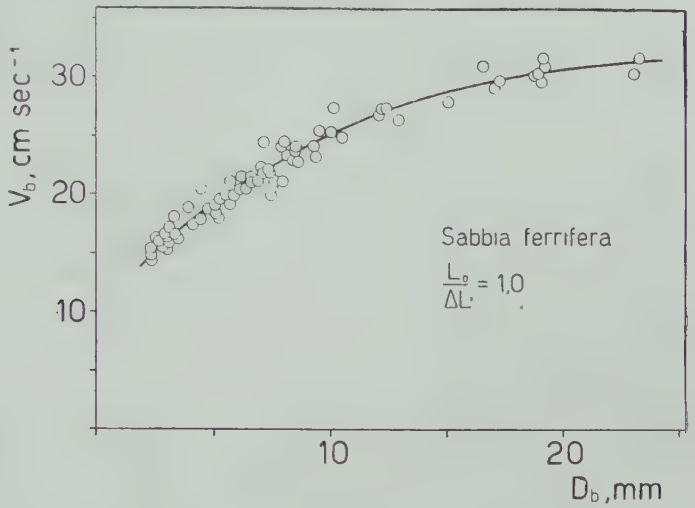


Fig. 16.

In questo caso, nell'unità di tempo e nel tratto ΔZ tra la sezione ZZ e quella Z'Z', saranno:

$$\Delta N' = C' \, n_g \, n_m \left(\frac{1}{V_m} - \frac{1}{V_g}\right) \Delta Z \tag{5}$$

il numero di collisioni tra bolle medie e grandi;

$$\Delta N'' = C'' \, n_g \, n_p \left(\frac{1}{V_p} - \frac{1}{V_g}\right) \Delta Z \tag{6}$$

il numero di collisioni tra bolle grandi e piccole;

$$\Delta N''' = C''' \, n_m \, n_p \left(\frac{1}{V_p} - \frac{1}{V_m}\right) \Delta Z \tag{7}$$

il numero di collisioni tra bolle piccole e medie.

E supponendo che le grandezze: C', C'' e C''' siano uguali tra di loro ed uguali a C, il numero totale di collisioni che hanno luogo nell'unità di tempo tra le sezioni ZZ e Z'Z' sarà dato da:

$$\Delta N = C \left[n_g \, n_m \left(\frac{1}{V_m} - \frac{1}{V_g}\right) + n_g \, n_p \left(\frac{1}{V_p} - \frac{1}{V_g}\right) + n_m \, n_p \left(\frac{1}{V_p} - \frac{1}{V_m}\right) \right] \Delta Z \tag{7'}$$

Espressione questa che è ovviamente da preferirsi alla (4) in quantochè, essendo stata ottenuta suddividendo le bolle in tre schiere, è più idonea a tener conto delle collisioni tra bolle di diametri non molto diversi gli uni dagli altri.

I fattori che influenzano C saranno discussi in seguito.

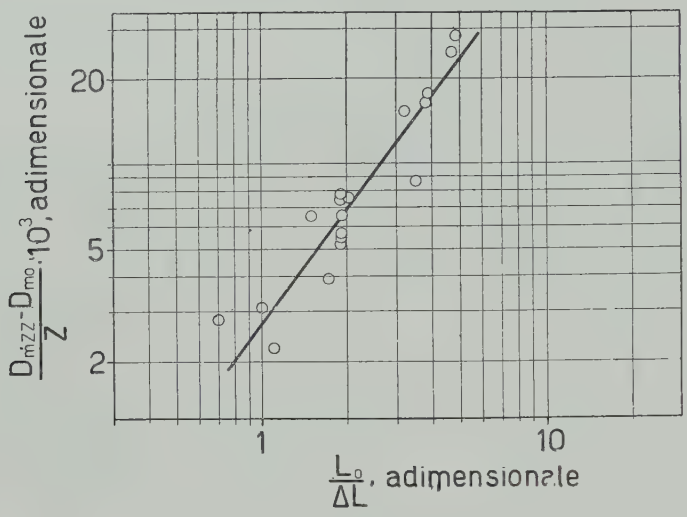


Fig. 17.

Per ora vediamo come in base alle relazioni (5), (6) e (7) è possibile di esprimere l'incremento del diametro medio delle bolle tra le sezioni ZZ e Z′Z′.

Se G è la portata volumetrica di gas che attraversa la sezione ZZ, tra G, D_g, D_m, D_p ed n_g, n_m, n_p sussisterà la seguente relazione:

$$G = \frac{\pi}{6}\left| n_g\, D^3{}_g + n_m\, D^3{}_m + n_p\, D_p{}^3 \right| \tag{8}$$

Considerando le (5), (6) e (7) ed ammettendo che non vi sia assorbimento o desorbimento di gas nel sistema: solido-liquido fluidizzato compreso tra le sezioni ZZ e Z′Z′, dovrà essere in uscita dalla sezione Z′Z′:

$$G = \frac{\pi}{6}\left[(n_p - \Delta N'' - \Delta N''')\, D^3{}_p + (n_m - \Delta N')\, D^*{}_m{}^3 + n_g\, D^*{}_g{}^3\right]$$

in cui:

$$D^*{}_m = \sqrt[3]{\frac{\Delta N'''}{(n_m - \Delta N')}\, D^3{}_p + D^3{}_m}$$

e

$$D^*{}_g = \sqrt[3]{\frac{\Delta N'\, D^3{}_m + \Delta N''\, D^3{}_p}{n_g} + D^3{}_g}$$

Pertanto se in entrata, a ZZ, è:

$$D_{mZZ} = \frac{n_p D_p + n_m D_m + n_g D_g}{n_p + n_m + n_g}$$

in uscita, a Z'Z', sarà:

$$D_{mZ'Z'} = \frac{(n_p - \Delta N'' - \Delta N''') D_p + (n_m - \Delta N') \sqrt[3]{\frac{\Delta N'''}{(n_m - \Delta N')} D^3_p + D^3_m} + n_g \sqrt[3]{\frac{\Delta N' D^3_m + \Delta N'' D^3_p}{n_g} + D^3_g}}{(n_g + n_m + n_p) - (\Delta N' + \Delta N'' + \Delta N''')}$$

La relazione (9), congiuntamente alle (5), (6) e (7) può essere utilizzata per il calcolo di C, sempre nell'ipotesi che sia: $C = C' = C'' = C'''$, qualora si conoscano gli andamenti dei diagrammi: diametro medio delle bolle-distanza dall'ugello e le distribuzioni dei loro diametri.

Il procedimento di calcolo di C è riportato nell'esempio qui di seguito.

Esempio — Si voglia determinare il valore di C relativamente alle seguenti condizioni di lavoro:

- sistema: sferette di vetro «A» - acqua
- distanza dall'ugello: 16,25 cm
- reciproco del grado di espansione del letto di particelle fluidizzato: 1,9
- diametro dell'ugello: 1 mm
- portata della corrente gasosa: 0,270 lt min^{-1}.

Dodici istantanee sono state scattate al fine di riprendere le bolle emergenti da un sistema: solido-liquido-gas fluidizzato avente le su riportate caratteristiche.

Da esse si è rilevato un totale di 162 bolle, di diametro variabile da un minimo di 3,5 mm ad un massimo di 10,0 mm e di diametro medio uguale a 5,7 mm.

Suddividendo in tre schiere queste bolle si ha che: 56 bolle hanno un diametro compreso tra 3,5 e 4,8 mm; 54 bolle un diametro compreso tra 4,8 e 6,7 mm; 52 bolle un diametro compreso tra 6,7 e 10,0 mm.

Secondo questa distribuzione si può assumere che: $D_p = 4{,}16$ mm, $D_m = 5{,}70$ mm e $D_g = 7{,}36$ mm.

Per quanto riguarda poi il numero di bolle piccole n_p, medie n_m e grandi n_g, che emergono dal letto fluidizzato nell'unità di tempo, si ammette che esse siano tra di loro nello stesso rapporto in cui le bolle piccole, medie e grandi appaiono nelle istantanee.

Quindi è:

$$\frac{n_p}{n_p + n_m + n_g} = 0{,}345$$

$$\frac{n_m}{n_p + n_m + n_g} = 0{,}334$$

$$\frac{n_g}{n_p + n_m + n_g} = 0{,}321$$

ed aggiungendo a due di queste equazioni la (8), si ha il sistema di tre equazioni indipendenti nelle tre incognite: n_p, n_m ed n_g.

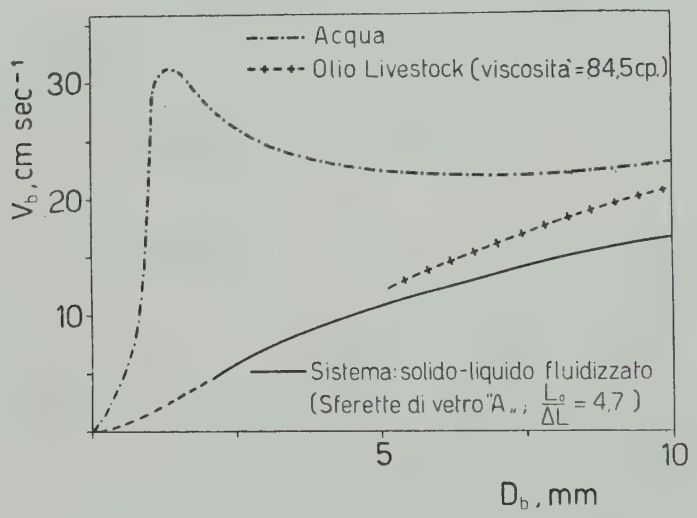


Fig. 18.

Sostituendo a G, D_p, D_m e D_g i valori su riportati si ha:

$$n_p = 13{,}8 \text{ sec}^{-1} \; ; \; n_m = 13{,}4 \text{ sec}^{-1} \text{ ed } n_g = 12{,}8 \text{ sec}^{-1}.$$

D'altra parte, supponendo di poter utilizzare in queste calcolazioni i dati di velocità di ascesa di bolle singole, dalla Figura 12 si ha che, in corrispondenza di D_p, D_m e D_g, è:

$$V_p = 16{,}5 \text{ cm sec}^{-1} \; ; \; V_m = 19{,}5 \text{ cm sec}^{-1} \; ; \; V_g = 21{,}8 \text{ cm sec}^{-1}.$$

Per tanto, supponendo che il tratto ΔZ di letto: solido-liquido fluidizzato, al quale si vuole estendere il calcolo, sia di 5 cm, si ottiene dalle (5), (6) e (7):

$$\begin{aligned} \Delta N' &= 4{,}66 \text{ C} \\ \Delta N'' &= 13{,}07 \text{ C} \\ \Delta N''' &= 8{,}62 \text{ C} \end{aligned} \qquad (10)$$

Il valore da attribuire a C si determina per tentativi: esso deve essere tale che i valori di $\Delta N'$, $\Delta N''$ e $\Delta N'''$ sostituiti nella (9) forniscano un $D_{mZ'Z}$ corrispondente a quello che si ottiene dalla intersezione della verticale per $Z + \Delta Z$ e la parallela per il punto di coordinate (Z, D_{mZZ}) alla retta che esprime l'andamento del diametro medio delle bolle al variare della distanza dall'ugello.

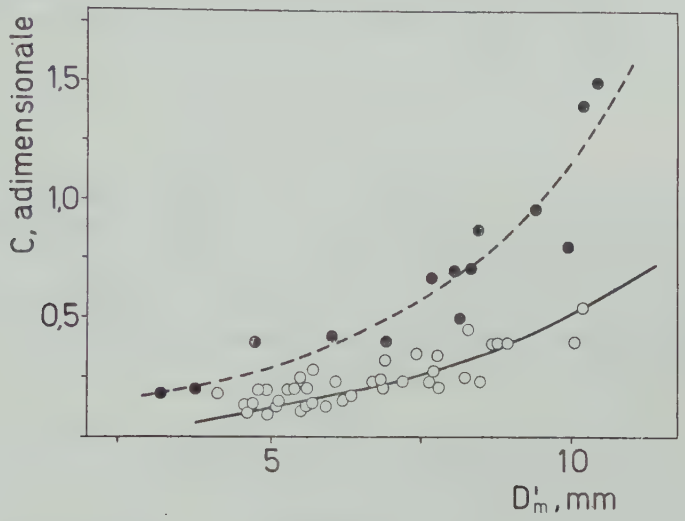


Fig 19.

Dalla Figura 6 risulta che il valore di $D_{mZ'Z}$ è uguale a 6,0 mm. Dalla (9) e dalle (10) risulta che il valore di C è uguale a 0,2.

Seguendo lo schema di calcolo testè indicato numerosi valori di C sono stati calcolati per le diverse condizioni di esperienza.

Questi valori sono forniti nel diagramma di Figura 19 in funzione del diametro medio D'_m delle bolle rilevate dalle istantanee relative alle diverse condizioni di esperienza alle quali essi si riferiscono.

L'interpretazione di questo diagramma richiede un'analisi preliminare del significato fisico della grandezza C e della dipendenza di essa dai vari parametri che interessano il fenomeno in questione.

Si è detto che con C si indica la frazione di sorpassi che danno luogo a collisioni fra bolle rispetto al numero totale di sorpassi che si verificano nel tratto ΔZ, tra ZZ e Z'Z'.

Orbene, la entità di questa frazione è influenzata da tutto un assieme di fattori interdipendenti, fra i quali vanno anzitutto segnalati: le dimensioni delle bolle, la sezione attraverso la quale esse fluiscono, la loro frequenza, nonchè le condizioni di moto all'atto del sorpasso di una bolla da parte di un'altra.

L'effetto dei due primi fattori è facilmente intuibile.

In definitiva C altro non è che la probabilità che una bolla grande nel

sorpassare una piccola la investa, e cioè la probabilità che alla quota alla quale si verifica il sorpasso il centro della bolla grande sia ad una distanza dal centro della bolla piccola inferiore a $\frac{1}{2}(D_{ps}+D_{gs})$ in cui D_{ps} e D_{gs} sono, rispettivamente, i diametri delle sezioni della bolla piccola e di quella grande, supposte circolari, normali alla direzione del moto.

Per una colonna di data sezione S, contenente il letto fluidizzato, nel caso in cui nel piano nel quale avviene il sorpasso si trovassero solo due bolle, e trascurando per ora gli effetti dovuti ai fenomeni fluodinamici conseguenti al sorpasso, il valore di C sarebbe dato da:

$$C^{**} = \frac{1}{4}\pi\frac{(D_{ps} + D_{gs})^2}{S} \tag{11'}$$

ciò, beninteso, nel caso in cui le bolle si disperdessero a valle dell'ugello attraverso tutta la sezione S.

Nel caso poi che le bolle avessero la tendenza a fluire lungo canali preferenziali, ad esempio, lungo la zona centrale della colonna, la (11′) si modificherebbe nella:

$$C^{*} = \frac{1}{4}\pi\frac{(D_{ps} + D_{gs})^2}{S'} \tag{11}$$

essendo evidentemente S′ minore di S.

La frequenza delle bolle, la quale già di per sè caratterizza n_g, n_m ed n_p, e quindi numero di sorpassi secondo le (5), (6) e (7), esercita un complesso effetto sul valore di C.

Per alte portate di gas iniettato, man mano che la frequenza delle bolle cresce, aumentano entrambi il numeratore ed il denominatore nella (11): il primo perchè più di due bolle possono incontrarsi alla stessa quota del letto fluidizzato; il secondo perchè le bolle tendono ad occupare tutta la sezione della colonna in cui il letto stesso è contenuto.

Per basse portate di gas iniettato, man mano che la frequenza delle bolle si riduce, il numeratore nella (11) rimane $\pi(D_{ps}+D_{gs})^2$, mentre il denominatore decresce, dato che le bolle si distaccano dall'ugello a collana, incanalandosi l'una dietro l'altra attraverso sezioni ristrette.

Ugualmente complicato è portare a conto l'effetto delle condizioni di moto che si generano al sorpasso.

Le bolle che risalgono, dal basso verso l'alto, nel sistema: solido-liquido fluidizzato possono essere considerate come degli ostacoli investiti dal flusso di questi sistemi, muoventisi dall'alto verso il basso con una velocità uguale ed opposta a quella delle bolle.

Sulla base di tale schematizzazione il valore di C va modificato per portare a conto la probabilità che una linea di corrente, passante per il

centro di una bolla piccola, di diametro D_{ps}, giunga ad una distanza da una bolla grande, di diametro D_{gs}, inferiore a $\frac{D_{ps}}{2}$.

In mancanza di correlazioni più idonee si sono estesi ai sistemi fluidizzati: solido-liquido le espressioni derivate per il caso di liquidi fluenti intorno ad ostacoli [6] e si è assunto un fattore $3\left(\frac{D_{ps}}{D_{gs}}\right)$ che modifica la (11) nella:

$$C = \frac{3}{4}\pi\left(\frac{D_{ps}}{D_{gs}}\right)\frac{(D_{ps} + D_{gs})^2}{S'} \tag{12}$$

Nella Figura 19, unitamente ai valori di C, ottenuti elaborando i dati sperimentali a mezzo del procedimento di calcolo innanzi indicato è stata riportata una curva ottenuta da una relazione analoga alla (12):

$$C = \frac{\pi}{4S'}\left[\left(\frac{D_{ps}}{D_{gs}}\right)(D_{ps} + D_{gs})^2 + \left(\frac{D_{ps}}{D_{ms}}\right)(D_{ps} + D_{ms})^2 + \left(\frac{D_{ms}}{D_{gs}}\right)(D_{ms} + D_{gs})^2\right] \tag{13}$$

scritta supponendo che il valore di C, per ciascuna delle condizioni di esperienza, possa essere determinato dalla media aritmetica dei valori di C relativi alle tre coppie di diametri delle sezioni normali alla direzione del moto delle bolle piccole e medie (D_{ps}, D_{ms}), piccole e grandi (D_{ps}, D_{gs}) e medie e grandi (D_{ms}, D_{gs}).

Oltre a questa, tre ipotesi sono state fatte nella determinazione di questa curva: la prima è che la sezione S′ attraverso la quale fluiscono le bolle è ristretta al cerchio inscritto nella sezione della colonna di fluidizzazione, con centro nel centro di quest'ultima e con diametro uguale a 6 cm, e cioè uguale al lato minore della sezione della colonna; la seconda che nel piano nel quale avviene il sorpasso tra due bolle non vi sia presente nessun'altra bolla; la terza che sia lecito di determinare i suddetti diametri (D_{ps}, D_{ms}, D_{gs}) in funzione dei diametri medi delle bolle piccole, medie e grandi (D_p, D_m, D_g) utilizzando i risultati delle esperienze di Rosenberg [2], relative al caso di bolle singole in acqua non contenente solido fluidizzato.

Numerosi valori di C (circoletti vuoti), ottenuti elaborando i dati sperimentali, risultano essere in buon accordo con la curva determinata a mezzo della (13) (curva a tratto pieno), così come risulta dalla Figura 19.

I valori che si discostano di più da questa curva (circoletti pieni) sono quelli relativi ad esperienze con sabbia ferrifera $\left(\frac{L_0}{\Delta L} = 2{,}0\right)$, con sabbia silicea $\left(\frac{L_0}{\Delta L} = 3{,}5\right)$, e con sferette di vetro «A» per basse portate di aria fluenti dall'ugello ($G = 0{,}031$ lt min^{-1} e $G = 0{,}080$ lt min^{-1}), e cioè quelli relativi ad esperienze nelle quali erano da attendersi delle cospicue canaliz-

zazioni, o a causa della scarsa mobilità del letto di particelle solide, o a causa della bassa frequenza delle bolle distaccatesi dall'ugello (flusso di bolle a collana).

Riducendo il valore della S' nella (13), e cioè tenendo conto di queste canalizzazioni, una nuova curva potrebbe essere ottenuta (curva a tratti) che pone in relazione i valori di C relativi a queste esperienze.

Tuttavia è da notare che alcuni di questi valori sono maggiori dell'unità e per tanto, essendo C per definizione il rapporto tra i sorpassi che danno luogo a collisioni ed il numero totale di sorpassi, non hanno significato fisico.

Ciò pone in evidenza un punto debole delle espressioni (5), (6) e (7) e del procedimento di calcolo che su di esso è stato basato.

Nelle espressioni (5), (6) e (7), il numero di collisioni è proporzionale alla differenza tra l'inverso della velocità delle due bolle che si sorpassano.

Nel calcolo, in mancanza di altri dati, si sono assunti per le velocità delle bolle i valori ottenuti in esperienze di velocità di ascesa di bolle singole dai diagrammi delle Figure da 11 a 16.

In pratica però la velocità di una bolla può essere diversa da quella ottenuta da questi diagrammi se nel sistema: solido-liquido, attraverso il quale essa fluisce, permangono gli effetti indotti dal passaggio delle bolle che l'hanno preceduta, quali, ad esempio: la turbolenza e le modificazioni locali del grado di espansione del sistema.

A causa di questi effetti possono anche verificarsi delle collisioni non portate a conto dalle (5), (6) e (7), quali quelle di bolle grandi da parte di bolle piccole.

Nè meraviglia che tali discordanze tra il numero di sorpassi previsti in base ai dati di velocità di ascesa di bolle singole ed il numero di sorpassi effettivamente verificatisi siano più sensibili nel caso di esperienze con sabbia ferrifera $\left(\frac{L_0}{\Delta L} = 2{,}0\right)$ e con sabbia silicea $\left(\frac{L_0}{\Delta L} = 3{,}5\right)$ e con basse portate di gas effluente. Infatti proprio per queste condizioni di lavoro si è notata una più accentuata canalizzazione delle bolle attraverso passaggi preferenziali.

Tale canalizzazione, che, peraltro, già di per sè innalza il valore di C, perchè riduce S' nella (13), dà maggiore efficacia ai fenomeni connessi con il passaggio di un flusso ininterrotto di bolle attraverso il sistema: solido-liquido fluidizzato, promuovendo un numero di collisioni maggiore di quello previsto in base alle (5), (6) e (7).

La diversità tra i valori delle velocità ottenute dai diagrammi delle Figure da 11 a 16 e quelle effettive può dar luogo a dei valori di C maggiorati.

Al risultato opposto può condurre un altro fenomeno anch'esso non considerato nella formulazione delle (5), (6) e (7), e cioè la disgregazione di bolle di grande diametro.

Sembra che la densità ed il diametro delle particelle solide influiscano sulla tendenza delle grosse bolle a disgregarsi.

Nelle esperienze con le sferette di vetro «B» e con sabbia ferrifera bolle piccolissime erano rilevate accanto a grosse bolle.

In proporzione al numero di bolle grandi quelle piccolissime erano tanto numerose da incidere apprezzabilmente sul diametro medio. Ciò appare dal confronto dei diagrammi di Figura 5, relativi ad esperienze con sabbia ferrifera nei due casi in cui i frammenti di bolle sono presi in considerazione o trascurati.

Conclusioni.

L'assieme dei risultati ottenuti nella presente indagine ha permesso di studiare la dispersione di gas in letti di particelle solide fluidizzati con liquidi per quanto riguarda il duplice aspetto della formazione delle bolle, immediatamente a valle dell'ugello di iniezione del gas, e della loro tendenza a raggrupparsi successivamente in bolle più grosse.

Si è visto che tutti i parametri che caratterizzano il sistema fluidizzato: solido-liquido-gas, e cioè: densità e diametro delle particelle solide, grado di espansione del sistema: solido-liquido fluidizzato di partenza, portata di gas iniettato, ecc., influenzano la dispersione in bolle del gas effluente dall'ugello.

Al contrario, l'aggregazione di bolle di gas risalenti in un letto di particelle solide fluidizzate con un liquido è risultata essere essenzialmente dipendente dal solo grado di espansione del sistema.

Per questo si è pensato di scrivere una equazione empirica la quale fornisse la variazione del diametro medio delle bolle per unità di lunghezza di letto fluidizzato percorso in funzione del grado di espansione di quest'ultimo.

Sempre nell'ambito dello studio del fenomeno di aggregazione delle bolle, una indagine più approfondita è stata svolta tenendo conto di dati di esperienze sulla velocità di ascesa di bolle singole in letti di particelle solide fluidizzati con liquido.

I risultati emersi da questa indagine, oltre a fornire un modello per lo studio del fenomeno in questione, possono anche essere utili per una cauta estrapolazione dei risultati ottenuti a condizioni di lavoro non considerate nella sperimentazione svolta.

Va infine ricordato che i risultati sperimentali sono stati elaborati al fine di ottenere dati relativi alle superficie specifiche di contatto tra gas e sistema: solido-liquido fluidizzato. Questi dati sono necessari in eventuali calcolazioni riguardanti il trasferimento di materia in sistemi fluidizzati: solido-liquido-gas.

Ci è gradito di ringraziare il Prof. Michele Viparelli, direttore dell'Istituto di Idraulica di questa Università, per l'interessamento preso alla ricerca della quale abbiamo riferito, nonchè per i suoi consigli e suggerimenti nella preparazione di questa nota.

Napoli, Istituto di Chimica Industriale dell'Università.

NOMENCLATURA.

a, b = costanti numeriche, adimensionali.

C', C'', C''', C^*, C^{**}, C = rapporti tra il numero di sorpassi seguiti da collisioni ed il numero totale di sorpassi, adimensionali.

d_n = diametro dell'ugello, mm.

D_b = diametro di una bolla singola, mm.

D_{mZZ} = diametro medio delle bolle alla quota Z, mm.

$D_{mZ'Z'}$ = diametro medio delle bolle alla quota $Z' = Z + \Delta Z$, mm.

D_{mo} = diametro medio delle bolle immediatamente a valle dell'ugello, mm.

D'_m = diametro medio delle bolle per una data condizione di esperienza, mm.

D_p, D_m, D_g = diametri medi delle bolle costituenti le schiere delle bolle piccole, medie e grandi, mm.

D_{ps}, D_{ms}, D_{gs} = diametri medi delle sezioni delle bolle piccole, medie e grandi normali alla direzione del moto, mm.

D_s = diametro medio equivalente delle particelle solide, mm.

G = portata di gas effluente, lt min^{-1}.

$\Delta L = L - L_0$ = espansione del letto di particelle fluidizzato, cm.

L = altezza del letto fluidizzato, cm.

L_o = altezza del letto di particelle costipato, cm.

$L_o/\Delta L$ = reciproco del grado di espansione del letto di particelle fluidizzato, adimensionale.

n_p, n_m, n_g = numero di bolle piccole, medie e grandi che attraversano la sezione ZZ nell'unità di tempo, sec^{-1}.

ΔN^* = numero di sorpassi che hanno luogo, nell'unità di tempo, nel tratto di colonna ΔZ, sec^{-1}.

ΔN = numero di collisioni che hanno luogo, nell'unità di tempo, nel tratto di colonna, sec^{-1}.

S = sezione della colonna contenente il sistema: solido-liquido fluidizzato, cm^2.

S' = sezione effettiva di deflusso delle bolle nel sistema: solido-liquido fluidizzato, cm^2.

V_p, V_m, V_g = velocità medie di ascesa nel sistema: solido-liquido fluidizzato delle bolle costituenti le schiere delle bolle piccole medie e grandi, cm sec^{-1}.

V_b = velocità di ascesa di una bolla singola, cm sec^{-1}.

Z = distanza dall'ugello, cm.

Riassunto. — Esperienze di dispersione di gas in sistemi: solido-liquido fluidizzati sono state realizzate usando, come gas, aria, come liquido, acqua e, come solido: sabbia silicea, grani di vetro e sabbia ferrifera.

A mezzo di uno studio fotografico si è indagato sull'effetto esercitato sul grado di dispersione del gas dalla portata della corrente gasosa, dal diametro delle particelle solide costituenti il letto fluidizzato, nonchè dall'altezza del letto.

Inoltre sono state eseguite misure di velocità di bolle singole in sistemi: solido-liquido fluidizzati.

Tenedo conto dei risultati ottenuti in queste sperimentazioni si è preso in considerazione un modello il quale interpreta alcuni dei complessi fenomeni che intervengono nella fluidizzazione dei sistemi: solido-liquido-gas e fornisce dei criteri per il calcolo delle superficie specifiche di scambio tra il gas e la sospensione: solido-liquido in tali sistemi.

Summary. — Experiments of dispersion of gas in solid-liquid fluidized systems have been carried out using as gas, air, as liquid, water and, as solid, silica sand, glass beads and iron sand.

A photographic study has been carried out in order to investigate the effect, on the extent of the gas dispersion, of the gas flow rate and of the properties of the solid-liquid fluidized bed, such as particle diameter, void degree and height of the bed.

Besides, data on the rate of rise of single bubbles in solid-liquid fluidized beds have been obtained.

On the basis of these investigations, a model has been considered which interprets some of the phenomena concerning solid-liquid-gas fluidized systems and provides a basis for calculation of interfacial area between gas and solid-liquid suspension in such systems.

BIBLIOGRAFIA

[1] L. Massimilla, N. Majuri, P. Signorini. « La Ricerca Scientifica », **29**, 1934 (1959).

[2] Rosenberg. The David Taylor Model Basin, Navy Department, Washington D.C. U.S.A.: report 727 citato da G. Benfratello. « L'Energia Elettrica », **30**, 486 (1953).

[3] M. P. O'Brien, J. E. Gosline. « Ind. Eng. Chem. », **27**, 1436 (1935).

[4] Oseen. *Neuere Methoden und Ergebnisse in der Hydrodynamik*. Leipzig, Acad. Verl., 1927: citato da G. Benfratello. « L'Energia Elettrica », **30**, 80 (1953).

[5] H. Trawinski. « Chemie Ing. Techn. », **25**, 229 (1953).

[6] A. M. Gaudin. *Flotation*, pag. 346; New York, Mc Graw Hill (1957).

Assorbimento di Co_2 in soluzioni acquose di monoetanolammina.

Nota dell'ing. **Gianni Astarita,** *presentata dal socio* **G. Malquori**

(Adunanza del dì 5 marzo 1960)

Introduzione.

Allorchè vuole ottenersi la separazione di una miscela gassosa è pratica comune ricorrere al lavaggio della stessa con una fase liquida capace di assorbire selettivamente o il componente desiderato o il diluente.

Durante tale lavaggio, può prendere luogo sia un semplice processo di assorbimento fisico, sia un più complicato processo in cui all'assorbimento fisico si sovrappone in fase liquida una reazione chimica.

Nel primo caso, la velocità globale del processo che ha luogo dipende sia dalla cinetica della diffusione del componente da assorbire (A) dal seno della massa gassosa verso la superficie di separazione, sia da quella della susseguente diffusione dello stesso componente dalla superficie di separazione verso il seno della massa liquida.

Nel secondo caso, questo secondo processo viene notevolmente accelerato dalla reazione chimica che si svolge in fase liquida, la quale consuma continuamente il componente A man mano che esso giunge alla zona di reazione, conservando per tanto alti gradienti di concentrazione nelle vicinanze della superficie di separazione tra le due fasi, ed aumentando quindi la velocità di diffusione.

Inoltre, la presenza di un componente (B), capace di reagire chimicamente con A, rende possibile la dissoluzione di un forte ammontare di A in soluzione: infatti, fin quando la reazione non è proceduta fino al raggiungimento dell'equilibrio termodinamico, la concentrazione di A in seno alla fase liquida resta essenzialmente nulla, pur procedendo l'assorbimento; pertanto, la capacità della soluzione liquida, espressa come ammontare di A che può venire fissato dall'unità di volume della stessa, risulta fortemente incrementata rispetto a quella relativa ad un processo di assorbimento puramente fisico, per il quale essa è ovviamente limitata dal valore di solubilità fisica di A.

Largamente adottate nell'industria per l'assorbimento di CO_2 sono le soluzioni acquose di etanolammina, sia per il notevole incremento in capacità e in velocità di assorbimento che ne consegue nei riguardi di un semplice lavaggio con acqua, sia per la agevole rigenerazione del solvente che si ottiene per riscaldamento.

Nei processi di assorbimento di CO_2 in soluzioni alcaline acquose o in acqua, la parte preponderante della resistenza totale al trasporto di massa è offerta dal fenomeno di diffusione svolgentesi in fase liquida; per cui di particolare interesse è lo studio dei coefficienti $\overline{k_L}$ di trasporto di massa in fase liquida.

In particolare, in un sistema costituito da: CO_2 satura di vapor d'acqua in fase gassosa, e una soluzione acquosa di monoetanolammina, la velocità globale del processo di assorbimento è limitata solo dalla resistenza incontrata in fase liquida, essendo ovviamente nulli i gradienti di pressione parziale in fase gassosa.

La velocità del processo è peraltro superiore a quella che si avrebbe se si trattasse di assorbimento puramente fisico. L'incremento di velocità può essere rappresentato dal rapporto tra il coefficiente di assorbimento k_L relativo al processo di assorbimento e reazione simutanei, e il valore $\overline{k_L}^0$ dello stesso che si avrebbe per un processo puramente fisico svolgentesi nelle stesse condizioni, basati entrambi sulla stessa forza spingente A_i.

Si presentano in questa nota correlazioni teoriche e sperimentali della grandezza $\overline{k_L}/\overline{k_L}^0$ in funzione delle altre grandezze fisiche interessanti il fenomeno in questione.

Correlazioni teoriche.

1) — *Assorbimento puramente fisico.*

Si supponga di avere una massa liquida, posta a contatto, al tempo 0, con una fase gassosa costituita da un gas solubile nel liquido stesso. Si supponga che:

a) — i gradienti di velocità in fase liquida in direzione normale alla superficie di separazione tra fasi siano nulli nella zona interessata al fenomeno di diffusione;

b) — la diffusione in direzione parallela alla superficie di separazione è trascurabile.

In base a tali ipotesi, l'equazione differenziale che regola il fenomeno di diffusione svolgentesi in fase liquida, desumibile per bilancio di massa dalla legge di Fick, è:

$$\text{I} \qquad D_A \frac{\partial^2 A^0}{\partial x^2} = \frac{\partial A^0}{\partial t}$$

(Significato e dimensioni dei simboli usati sono riportati in nomenclatura).

La concentrazione di A in fase liquida sia, al tempo 0, costantemente eguale ad un valore A_0^0. La concentrazione di A alla superficie di separazione, per $t \neq 0$, è costante nel tempo, ed eguale al valore A_i^0 in equilibrio chimico con la pressione parziale p_A di A in fase gassosa. Le condizioni ai limiti del problema in esame sono pertanto:

II
$$A^0\ (0,\ t) = A^0_i$$
$$A^0\ (x,\ 0) = A^0\ (\infty,\ t) = A^0_0$$

L'integrale particolare della I che soddisfa le II è:

III
$$A^0\ (x,\ t) = A^0_0 + (A^0_i - A^0_0)\ (1 - \mathrm{erf}\ \sqrt{\frac{x^2}{4\ D_A\ t}}\ )$$

La velocità totale di assorbimento è ovviamente eguale alla velocità di diffusione di A dalla superficie di separazione; e, per la legge di Fick:

IV
$$N^0_A = - D_A \left(\frac{\partial\ A^0}{\partial x}\right)_{x\ =\ 0}$$

Derivando la III rispetto ad x, e ponendo $x = 0$, si ha:

V
$$N^0_A = \frac{D_A\ (A^0_i - A^0_0)}{\sqrt{D_A\ \pi\ t}} = k^0_L\ (A^0_i - A^0_0)$$

da cui:

VI
$$k^0_L = (D_A / \pi\ t)^{1/2}$$

Di maggiore interesse pratico è il valore medio nel tempo del coefficiente di trasporto di massa, definito dalla relazione:

VII
$$\overline{N^0_A} = \overline{k^0_L}\ (A^0_i - A^0_0) = \frac{1}{t}\int_0^t N^0_A\ dt$$

Si ricava per tanto:

(1)
$$\overline{k^0_L} = \frac{1}{t}\int_0^t k^0_L\ dt = 2\ (D_A / \pi\ t)^{1/2}$$

La (1), inizialmente dimostrata da Higbie [1], ha avuto numerose con-

ferme sperimentali, tra l'altro nel corso del lavoro di cui qui si riferisce (vedi figura 4).

2) — *Assorbimento accompagnato da reazione chimica del primo ordine.*

Se, contemporaneamente al fenomeno discusso nel paragrafo precedente, il componente A subisce in fase liquida una trasformazione chimica irreversibile svolgentesi con velocità:

VIII $$r = k_c \, A$$

l'equazione differenziale del problema diviene:

IX $$D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} = \frac{\partial A}{\partial t} + k_c \, A$$

Se la reazione è irreversibile, come assunto, la concentrazione iniziale di A in fase liquida è essenzialmente nulla; per cui le condizioni ai limiti II vanno assunte con $A_0 = 0$.

Dimostriamo ora il teorema di Danckwerts:
« Se A° (x, t) è una soluzione dell'equazione differenziale I, la funzione

X $$A(x,t) = k_c \int_0^t exp\ (-k_c\, t)\ A^0\ (x, t)\ dt + A^0\ (x, t)\ exp\ (-k_c\, t).$$

« è una soluzione dell'equazione differenziale IX che soddisfa le stesse condizioni ai limiti ».

Infatti, derivando la X due volte rispetto ad x, si ha:

XI $$D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} = k_c \int_0^t exp\ (-k_c\, t)\ (\partial A^0/\partial t)\ dt + (\partial A^0/\partial t)\ exp\ (-k_c\, t)$$

Integrando per parti e sostituendo la X si ha:

XII $$D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} = k_c \, A + exp\ (-k_c\, t).\ (\partial A^0/\partial t)$$

Derivando la X rispetto al tempo e semplificando si ha:

XIII $$(\partial A/\partial t) = (\partial A^0/\partial t)\ exp\ (-k_c\, t)$$

Sostituendo la XIII nella XII, si ricostituisce la IX, c.v.d.

In base al teorema di Danckwertz, può valutarsi l'integrale particolare della IX per il caso in esame. Dalla III risulta infatti:

$$\text{XIV} \qquad A^0 = A_i \left(1 - \operatorname{erf} \sqrt{\frac{x^2}{4\, D_A\, t}}\right)$$

e, sostituendo nella X:

$$A\ (x,\ t) = A_i\, k_c \int_0^t \exp\ (-\ k_c\ t)\ \left(1 - \operatorname{erf} \sqrt{\frac{x^2}{4\ D_A\ t}}\right)\ dt\ +$$

$$\text{XV} \qquad + A_i \left(1 - \operatorname{erf} \sqrt{\frac{x^2}{4\ D_A\ t}}\right) \exp\ (-\ k_c\ t)$$

Anche in questo caso la velocità di assorbimento è uguale alla velocità di diffusione di A dalla superficie di separazione. Si ha, derivando la XV:

$$\text{XVI} \qquad \left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_{x=0} = -\ \frac{A_i}{\sqrt{D_A\ \pi}} \left[\sqrt{\pi\ k_c}\ \operatorname{erf} \sqrt{k_c\ t}\ +\ t^{-1/2}\ \exp\ (-\ k_c\ t)\right]$$

e pertanto:

$$\text{XVII} \qquad k_L = \sqrt{\frac{D_A}{\pi}} \left[\sqrt{\pi\ k_c}\ \operatorname{erf} \sqrt{k_c\ t}\ +\ t^{-1/2}\ \exp\ (-\ k_c\ t)\right]$$

e per conseguenza:

$$\text{XVIII} \qquad \overline{k_L} = \frac{1}{t} \sqrt{\frac{D_A}{\pi}} \left(\sqrt{\pi\ k_c} \int_0^t \operatorname{erf} \sqrt{k_c\ t}\ dt\ +\ \sqrt{\frac{\pi}{k_c}}\ \operatorname{erf} \sqrt{k_c\ t}\ \right)$$

integrando due volte per parti risulta:

$$\text{XIX} \qquad \int_0 \operatorname{erf} \sqrt{k_c t}\ dt = \frac{k_c\, t\ -\ 0{,}5}{k_c} \operatorname{erf} \sqrt{k_c t} + \sqrt{\frac{t}{\pi\ k_c}}\ \exp\ (-\ k_c\ t)$$

Sostituendo la XIX nella XVIII, e dividendo per la 1), si ha in definitiva:

$$(2) \qquad \frac{k_L}{k^0_L} = \frac{1}{2} \left[\ (k_c\ t\ +\ 0{,}5) \sqrt{\frac{\pi}{k_c\, t}} \operatorname{erf} \sqrt{k_c t} + \exp\ (-\ k_c\ t)\right]$$

La (2) è stata riportata anche da Pigford [2], che l'ha desunta con il metodo del calcolo operazionale secondo quanto indicato da Crank [3]. Pigford [2] riporta inoltre anche, in forma grafica, le soluzioni dello stesso problema per il caso di reazione chimica reversibile. Tali soluzioni sono riportate in figura 1.

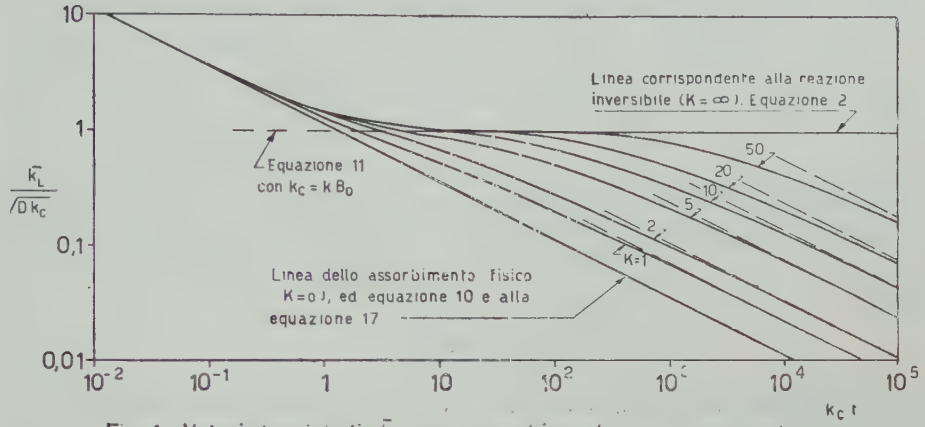


Fig. 1 - Valori teorici di $\bar{k}_L$ per assorbimento accompagnato da una reazione chimica di primo ordine.

La (2) può essere sviluppata in serie nei due campi estremi della variabile indipendente adimensionale $k_c t$. Risulta in particolare:

Per $k_c t \gg 1$

$$(3) \qquad \bar{k}_L / \bar{k}^0_L = (1/2) \sqrt{\pi k_c t} \left(1 + \frac{1}{2 k_c t} + \ldots\ldots\right)$$

Per $k_c t \ll 1$

$$(4) \qquad \bar{k}_L / \bar{k}^0_L = 1 + \frac{k_c t}{3} - \frac{(k_c t)^2}{30} + \ldots\ldots$$

In particolare, la (4) esprime il fatto, fisicamente ovvio, che la velocità di assorbimento al tempo 0 è uguale a quella che si avrebbe per un processo puramente fisico.

3) — *Assorbimento e reazione chimica del secondo ordine.*

Se il componente A subisce, durante il fenomeno di diffusione, una trasformazione chimica del tipo:

$$A + nB \longrightarrow pC$$

svolgentesi con velocità r data da:

(5) $$r = k\ A\ B$$

le equazioni differenziali del processo divengono:

XX $$D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} = \frac{\partial A}{\partial t} + kAB$$

XXI $$D_B \frac{\partial^2 B}{\partial x^2} = \frac{\partial B}{\partial t} + kAB$$

mentre le condizioni ai limiti sono:

XXII $$\begin{aligned} &A\ (0,\ t) = A_i \\ &A\ (x,\ 0) = A\ (\infty,\ t) = 0 \\ &B\ (x,\ 0) = B\ (\infty,\ t) = B_0 \end{aligned}$$

L'integrale delle equazioni XX e XXI che soddisfi le XXII non è stato, a tutt'oggi, calcolato in via generale.

Per un ristretto campo di variabilità delle variabili indipendenti, Perry e Pigford [20] hanno presentato delle soluzioni ottenute su un calcolatore elettronico.

a) — *Asintoto finale.*

In particolare, Pigford [2] fornisce l'asintoto della soluzione generale per $kB_0t \to \infty$, nella forma:

(6) $$\lim_{kB_0\ t \to \infty} \left(\overline{k_L^{\circ}} / \overline{k^{\circ}_L} \right) = (\text{erf}\ s)^{-1}$$

dove la variabile s è definita implicitamente dall'equazione:

(7) $$\frac{q}{R_D} (\text{erf}\ s)\ \exp\left[s^2 \left(1 - \frac{1}{R_D} \right) \right] + \text{erf} \sqrt{\frac{s^2}{R_D}} = 1$$

dove:

(8) $$q = R_D\ B_0 / n A_i \qquad R_D = D_B / D_A$$

In moltissimi casi di interesse pratico, il parametro q risulta maggiore di 4, e il parametro R_D non molto diverso da 1. In tali condizioni, la (6) è approssimata entro l'1% dalla relazione:

(9) $$\lim_{kB_0 t \to \infty} (\overline{k_L} / \overline{k^0_L}) = (1 + q)/(R_D)^{1/2} \; ; \; (q > 4)$$

Dalla (9) risulta che i valori asintotici del rapporto $k_L/\overline{k_L}^0$ sono una funzione lineare del rapporto B_0/A_i; risultando in particolare che la velocità di assorbimento è pressochè indipendente da A_i (e cioè dalla pressione parziale di A in fase gassosa) per alti valori di q, (soluzione liquida concentrata). Della (9) si sono avute conferme sperimentali dai lavori di Njising [14], dell'autore di questa nota [5], di Emmert [6] e parzialmente dalle risultanze di Stephens e Morris [21].

b) — *Asintoto iniziale.*

Sul problema in questione possono ottenersi uteriori informazioni considerando l'andamento del fenomeno al tempo 0. Inizialmente, la velocità di reazione è, come risulta dalla (5):

XXIII $$\lim_{t \to 0} r = k \; A \; B_0$$

che può considerarsi come la velocità di una reazione del primo ordine con $k_c = kB_0$. Poichè, per ogni valore finito del tempo, B è minore di B_0, la velocità effettiva della reazione, e quindi il valore effettivo del rapporto $\overline{k_L}/\overline{k_L}^0$ risulta in ogni caso minore di quanto potrebbe calcolarsi assumendo come equazione cinetica la XXIII, e cioè:

XXV $$\overline{k_L} / \overline{k^0_L} \leqslant (\overline{k_L} / \overline{k^0_L})_p$$

D'altro canto, come risulta dalla (2) sostituendo kB_0 a k_c:

XXVI $$(\overline{k_L} / \overline{k_L})_p = \frac{1}{2} \left[(kB_0 t + 0{,}5) \sqrt{\frac{\pi}{k B_0 t}} \operatorname{erf} \sqrt{k B_0 t} + \exp(-kB_0 t) \right]$$

La XXVI rappresenta:

a) — l'asinoto iniziale della soluzione esatta;

b) — il limite superiore della soluzione esatta;

c) — la soluzione esatta per $B_0/A_i \to \infty$, nelle quali condizioni la effettiva velocità di reazione è limitata solo dalla concentrazione di A, ed è quindi rappresentata esattamente dalla XXIII.

Dalla XXVI si conoscono gli sviluppi in serie desumibili dalle (3) e (4); in particolare:

(10) $$kBt < 0{,}1 \; ; \; (\overline{k_L} / \overline{k_{0L}})_p = 1$$

$$(11) \qquad k B_0 t > 10 ; \qquad (\bar{k}_L / \bar{k}^0_L)_p = \sqrt{\frac{\pi \; k \; B_0 \; t}{4}}$$

c) — *Valori intermedi.*

A prezzo di alcune ipotesi semplificative, è possibile prevedere la soluzione del problema anche nella zona compresa tra i due asintoti. Van Krevelen ed Hoftijzer [4], assumendo come valida la teoria dello « stato di regime », forniscono lo seguente relazione, nella quale il ricercato rapporto di coefficienti di assorbimento compare sia esplicitamente che implicitamente:

$$(12) \qquad \frac{\bar{k}_L}{\bar{k}^0_L} = \frac{\sqrt{M \left[1 - \frac{1}{q} (\bar{k}_L / \bar{k}^0_L - 1) \right]}}{\text{tgh} \sqrt{M \left[1 - \frac{1}{q} (\bar{k}_v / \bar{k}^0_L - 1) \right]}}$$

dove:

$$(13) \qquad M = k B_0 D_A / k^0_L{}^2$$

A causa delle ipotesi restrittive implicite nella teoria dello stato di regime, non è esplicito se nella (13) vada sostituito il valore istantaneo $k_L{}^0$ dato dalla VI, o il valore medio nel tempo dato dalla (1). Infatti, tali due valori sono implicitamente eguali per la teoria dello stato di regime, mentre differiscono in effetti per una fattore di 2. D'altro canto, poichè la (12), per $q \to \infty$, e per alti valori di M, si riduce a:

$$(14) \qquad \bar{k}_L / \bar{k}^0_L = M^{1/2}$$

mentre, per le stesse condizioni, la teoria esatta fornisce la (11), è ragionevole assumere che sia:

$$(15) \qquad M = \pi \; k B_0 t / 4$$

ossia assumere nella (13) il valore medio nel tempo del coefficiente di assorbimento, dato dalla (1). Con tale sostituzione, la (12) diviene una espressione approssimata da usarsi con ragionevole fiducia per quei valori intermedi del tempo di contatto, che non corrispondono ad alcuno dei due asintoti.

Applicazione delle equazioni teoriche al sistema studiato.

L'assorbimento di CO_2 in soluzioni acquose di MEA è un processo di assorbimento accompagnato da una reazione chimica che, nella più semplice delle ipotesi, deve presumersi del secondo ordine.

Per valori piuttosto alti del tempo di contatto (dell'ordine di qualche decimo di secondo), e per soluzioni liquide concentrate (concentrazione iniziale di ammina superiore a 0,2 gmol/lt) la (9) può essere assunta come base di una previsione teorica dell'andamento dei coefficienti di assorbimento per il problema in questione.

La (9) può venir trasformata come segue, moltiplicando ambo i membri per A_i:

$$\frac{\overline{N_A}}{\overline{k^0_L}} = \frac{A_i}{\sqrt{R_D}} + \frac{\sqrt{R_D}}{n} B_0 \qquad (16)$$

Il primo membro della (16) può riguardarsi come una « pseudo forza spingente » da sostituirsi alla effettiva concentrazione alla superficie di separazione; con la quale sostituzione le formule relative all'assorbimento puramente fisico risolvono il problema dell'assorbimento accompagnato da reazione chimica del secondo ordine. Infatti, risulta ovviamente:

$$\overline{N_A} = \overline{k^0_L} \qquad (\overline{N_A} / \overline{k_{0L}}) \qquad \text{XXVII}$$

La (16) indica che, per soluzioni concentrate, il valore asintotico della pseudo forza spingente è una funzione lineare della concentrazione in fase liquida.

L'autore di questa nota [5] determinò una serie di valori asintotici di tale forza spingente, che risultarono correlati dalla formula empirica:

$$\overline{N_A} / \overline{k^0_L} = 0{,}123 + 0{,}416\ \overline{B_0}\ (\text{gmol/lt}) \qquad \text{XXVIII}$$

L'equazione empirica XXVIII correla anche i dati raccolti da Emmert [6] con fase gassosa costituita da CO_2 pura su una colonna a pareti bagnate di 4 cm. di lunghezza. Essa ha la forma lineare prevista teoricamente in base alla (16). La possibilità di un confronto quantitativo con la stessa è limitata dalle seguenti considerazioni:

a) — non si conoscono esattamente i valori di A_i, R_D ed n;

b) — un'analisi statistica dei dati raccolti nel lavoro in questione [5] mostra che, mentre il coefficiente 0,416 è ragionevolmente certo, i limiti di

tolleranza del coefficiente 0,123 sono molto ampi, per cui non può dirsi altro se non che tale coefficiente appare compreso fra i limiti 0,05 e 0,19.

Ciononpertanto, è possibile attuare un confronto se non altro dell'ordine di grandezza di tali coefficienti con i valori desumibili dalla (16). A tal fine, si discuteranno qui di seguito i presumibili valori delle grandezze fisiche R_D, A_i ed n.

1) — *Coefficiente stechiometrico medio* n.

Emmert e Pigford (8) valutano il coefficiente stechiometrico n ad un valore compreso fra 1,1 e 1,3 moli di MEA per mole di CO_2, per valori di B_0 compresi fra 0,25 e 2,00 gmol/lt. In base al meccanismo di reazione che in appresso verrà proposto, si calcolerebbe per n il valore 1,22.

2) — *Rapporto di diffusività* R_D.

Valutando tale rapporto direttamente dalla legge semiempirica di Wilke [7], si ottiene il valore di 0,76 per $R_D^{1/2}$. Valutando invece la diffusività della MEA dalla legge di Wilke, e quella dell'anidride carbonica dai dati di Peaceman [19], si ottiene il valore 0,40. È da supporre che l'effettivo valore sia compreso entro tali limiti.

3) — *Solubilità fisica dell'CO_2 alla superficie,* A_i.

Il valore A_i da introdurre nelle equazioni di assorbimento rappresenta la concentrazione di A *che non ha reagito chimicamente*, nella zona ad immediato contatto della superficie di separazione. Infatti, poichè, salvo che al tempo 0, la reazione chimica non avviene a immediato contatto di tale superficie, ma in una zona a qualche profondità nell'interno della massa liquida [2], la velocità globale del processo di assorbimento risulta eguale alla velocità di diffusione di *A disciolto* dalla superficie di separazione verso la zona di reazione; l'effetto di accelerazione di questa consiste nell'incrementare i gradienti di concentrazione consumando il componente A nella zona di reazione.

La solubilità *fisica* di A in una soluzione avente le caratteristiche prevalenti alla superficie (e cioè in una soluzione di prodotti della reazione) non ha nulla a che vedere con la quantità di A che può venir fissata dall'unità di volume della soluzione, quantità qui definita come capacità. La capacità infatti rappresenta la somma di A disciolto ed A chimicamente trasformato dalla reazione, ed è una grandezza sulla quale si hanno molti dati sperimentali: da essi però non può risalirsi al valore di solubilità fisica, che ne rappresenta solo una piccola frazione.

Il valore della solubilità fisica A_i in una soluzione di prodotti della reazione può però prevedersi come segue.

La frazione molare x_i corrispondente ad A_i è legata alla pressione parziale p_A dalla relazione:

XXX $$x_i = p_A / p^0_A \, g_A$$

pertanto, il valore x_i è legato a quello x_i^0 relativo all'acqua pura dalla relazione:

XXXI $$x_i = x^0_i \, (g^0_A / g_A)$$

Il rapporto g_A^0/g_A non risulta molto diverso da 1. Infatti, la validità della legge di HENRY per il sistema $CO_2 - H_2O$ assicura che il valore g_A^0 è quello relativo a diluizione infinita. La presenza dei prodotti della reazione non altera tale valore, specie se, come nel caso in questione, la frazione molare di questi ultimi non è molto grande, risultando dell'ordine di grandezza di:

XXXII $$x_{\text{Prodotti}} = 0{,}018 \; B_0 \text{ circa}$$

Pertanto, può ragionevolmente assumersi che sia $A_i = A_i^0$; in particolare, a 25°C, temperatura alla quale sono stati ottenuti i dati di cui al precedente lavoro sull'argomento [5], risulta $A_i = 0{,}033$ gmol/lt.

Se il valore di n è assunto come 1,2, si ricava:

$$R_D^{1/2} = 0{,}416 \; x \; 1{,}2 \pm 10\%$$

$$0{,}45 \leqslant \sqrt{R_D} \leqslant 0{,}55$$

Tale valore è in buon accordo coi valori desunti dalla legge di WILKE. Corrispondentemente, il valore del termine noto della XXVIII dovrebbe risultare $0{,}033/0{,}5 = 0{,}066$, che è compreso fra i limiti di tolleranza suaccennati. Si può quindi concludere che, nei limiti di approssimazione con cui si conoscono le grandezze fisiche del problema in questione, l'accordo tra l'equazione empirica XXVIII e l'equazione teorica (16) è anche quantitativa.

Sostituendo il valore 0,033 per A_i, si ha pertanto la seguente relazione empirica:

XXXIII $$\lim_{kB_0 t \to \infty} (\overline{k_i} / \overline{k^0_i}) = 3{,}72 + 12{,}5 \; B_0 \pm 1{,}80$$

Si è visto nel paragrafo precedente come sia possibile prevedere teoricamente anche l'asintoto iniziale della soluzione esatta (equazione XXVI). Per adattare tale equazione allo studio del problema in esame, è peraltro necessario conoscere il valore della costante k che rappresenti la effettiva velocità iniziale della reazione secondo l'equazione (5).

A tal fine, viene qui di seguito proposto un probabile meccanismo di reazione, che verrà considerato accettabile alla luce delle risultanze sperimentali di questo lavoro.

Probabile meccanismo di reazione.

La MEA, $NH_2CH_2CH_2OH$, è un composto avente due gruppi funzionali, ognuno dei quali può partecipare alla reazione chimica con l'CO_2. Trascurando l'attacco diretto dell'CO_2 all'acqua, tre meccanismi di reazione appaiono simultanamente possibili al tempo 0:

a) — Attacco diretto dell'CO_2 disciolta da parte del gruppo funzionale amminico:

$$CO_2 + NH_2CH_2CH_2OH = HOCH_2CH_2NHCOOH$$

Tale meccanismo implica un coefficiente stechiometrico unitario, e la velocità di reazione è espressa dalla (5). La costante di reazione, desunta dai dati di Faurholt [9], e corretta a 21,5°C secondo quanto indicato da Pinsent, Pearson e Roughton [10], è di 4150 lt/mol sec.

b) — Idrolisi del gruppo funzionale amminico, con conseguente attacco dell'CO_2 da parte dell'idrossilione e successiva istantanea precipitazione a carbonato:

$$HOCH_2CH_2NH_2 + H_2O = HOCH_2CH_2NH_3^+ + OH^- \quad \text{(veloce)}$$
$$CO_2 + OH^- = HCO_3 \quad \text{(lenta)}$$
$$HCO_3^- + OH^- = CO_3^{--} \quad \text{(veloce)}$$

Tale meccanismo implica un coefficiente stechiometrico di 2. La costante termodinamica della prima reazione è data da Bates e Pinching [11]:

$$K = (RNH_3^+)\,(OH^-) / (RNH_2) = 1{,}77 \times 10^{-3} \text{ gmol/lt a } 25°C$$

Considerando solo l'andamento iniziale del processo, e trascurando (OH^-) rispetto a B_0, si ha:

$$(OH^-) = 0{,}042\ (B_0)^{1/2}$$

La velocità della seconda reazione è stata largamente studiata, in quanto essa prende luogo in tutti i processi di assorbimento di CO_2 in soluzioni alcaline. Pinsent, Pearson e Roughton [10] danno l'equazione cinetica:

$$r = 8300\ (CO_2)\ (OH^-) \qquad \text{a } 25°C.$$

Sostituendo il valore di (OH) già calcolato, e correggendo a 21,5°C:

$$r = 270\ (CO_2)\ (B_0)^{1/2}$$

c) — Idrolisi del gruppo funzionale alcoolico, e successivo attacco dell' CO_2:

$$NH_2CH_2CH_2OH + OH^- = NH_2CH_2CH_2O^- + H_2O \text{ (veloce)}$$
$$CO_2 + NH_2CH_2CH_2O^- = NH_2CH_2CH_2OCOO^- \text{ (lenta)}$$

Tale meccanismo implica un coefficiente stechiometrico di 2. La prima reazione essendo veloce, la velocità di reazione può essere espressa come:

$$r = k'\ (CO_2)\ (NH_2RO^-) = k''\ (CO_2)\ (B_0)\ (OH^-)$$

Non sembrano esistere nella letteratura scientifica dati cinetici diretti su tale reazione; la analoga reazione con dietanolammina è stata studiata da Jorgensen [13], il quale fornisce una costante k'' di 30000 lt^2/mol^2 sec, con B_0 espresso come concentrazione di gruppi funzionali alcoolici. Assumendo tale valore come valido anche per il caso in questione, e correggendo a 21,5°C, si ha:

$$r = 980\ (CO_2)\ (B_0)^{3/2}$$

in cui si è sostituito il già calcolato valore della concentrazione di idrossilioni, prodotti solo dalla prima reazione del meccanismo *b*).

Se lo svolgersi simultaneo di tali tre reazioni rappresenta, se non altro inizialmente, l'effettivo processo che ha luogo, l'equazione cinetica (5) deve essere usata assumendo per k il valore:

$$k = 4150 + 270\ (B_0)^{-1/2} + 980\ (B)_0^{1/2} \tag{17}$$

Nell'intervallo $0{,}25 \leq B_0 < 2{,}00$ gmol/lt, l'espressione precedente ha un valore approssimativamente costante, eguale a 5300 lt/mol sec. Il coefficiente stechiometrico medio iniziale risulta pertanto:

$$n_{\text{medio}} = (4150 + 2\ x\ 1150) / 5300 = 1{,}22$$

Sostituendo il valore medio 5300 nella (11), si ottiene:

$$\sqrt{B_0\ t} > 0{,}044 \quad , \quad (\overline{k_L} / \overline{k^0_L})_p = 64{,}8 \sqrt{B_0\ t} \tag{18}$$

Poichè tutti i dati sperimentali raccolti nel lavoro di cui qui si riferisce sono stati ottenuti per valori di $\sqrt{B_0 t}$ maggiori di 0,05, la (18) dovrebbe limitare superiormente e rappresentare l'asintoto iniziale di tutte le curve sperimentali, se il meccanismo di reazione proposto è corretto. Una trattazione analoga è stata adottata da Njising [14] nel correlare i dati da lui raccolti per i sistemi CO_2 — KOH — H_2O e CO_2 — NaOH — H_2O.

Inoltre, è da prevedersi che le curve sperimentali tendano, agli alti valori del tempo di contatto, ai valori asintotici desumibili dalla XXXIII, che correla i dati sperimentali raccolti dall'autore di questa nota in un precedente lavoro [5].

Tecnica sperimentale.

Nel corso del lavoro di cui qui si riferisce si è ricorso alla misura della velocità di assorbimento di CO_2 in un getto verticale di liquido prodotto da un ugello di piccolo diametro. Tale tecnica sperimentale è stata già adottata con successo da vari sperimentatori, tra cui in particolare da Matsuyama [15], da Njising e Kramers [14], da Raimondi e Toor [16], dall'autore di questa nota in un precedente lavoro [5], e da Scriven [17]). Quest'ultimo ha anche studiato a fondo la fluodinamica di un tale sistema, e l'effetto di essa sulle equazioni di assorbimento, ossia le correzioni da apportare alle stesse per tener conto delle deviazioni dal comportamento ideale di un getto liquido.

La correzione necessaria a tenere conto della presenza, nelle immediate vicinanze dell'ugello, di uno strato limite in cui i gradienti radiali di velocità non sono nulli, è risultata trascurabile nelle condizioni sperimentali di questo lavoro (l'ordine di grandezza della correzione è risultato dello 0,01%). La correzione necessaria a tener conto dell'accelerazione di gravità nel getto risulta invece, in alcune delle condizioni sperimentali, importante. Peraltro, essa è agevole a calcolarsi, in particolare perchè, essendo nullo l'altro effetto, non insorge il complesso problema della composizione dei due effetti.

La velocità del getto in un punto qualsiasi è legata alla velocità iniziale U_0 dalla relazione:

$$U^2 = U^2_0 + 2\,g\,X \tag{19}$$

Il tempo di contatto, o intervallo intercorrente tra la uscita di una particella liquida dall'ugello ed il suo arrivo a distanza L eguale alla lunghezza del getto, risulta:

$$t = \int_0^L dX/U = \frac{1}{g}\left(\sqrt{U^2_0 + 2\,g\,L} - U_0\right) \tag{20}$$

mentre, per l'equazione di continuità, il diametro del getto a distanza X dall'ugello è dato da:

$$(21) \qquad d = d_0 \sqrt{U_0 / U} = d_0 \sqrt{\frac{U_0}{\sqrt{U^2_0 + 2\ g\ X}}}$$

Dalla (21) si è potuta avere una congerma sperimentale mediante uno studio fotografico dei getti liquidi alle varie portate; in figura 2 è riportato il confronto tra diametri calcolati con la (21) e diametri misurati sull'ingrandimento fotografico. Il confronto può ritenersi più che soddisfacente considerando i forti ingrandimenti richiesti per la misura, e le incertezze dovute agli inevitabili riflessi di luce sulla superficie del getto liquido.

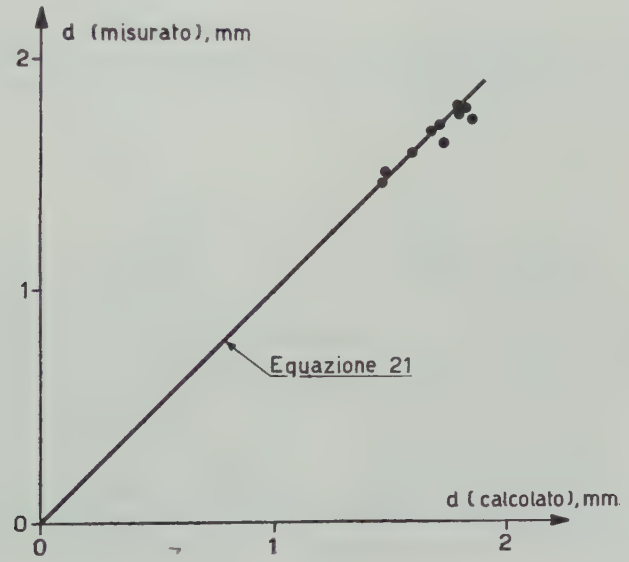


Fig. 2 - Confronto tra i valori osservati e calcolati del diametro del getto.

Inoltre, dalla misura del diametro del getto all'uscita dall'ugello (1,90 mm) si è potuto calcolare il valore di U_0 da quello noto della portata volumetrica W. Esprimendo questa in cm^3/sec, e la unghezza del getto in cm., il tempo di contatto in secondi può calcolarsi dai valori misurati di W ed L mediante la relazione:

$$(22) \qquad t = \frac{1}{981} \left(\sqrt{1250\ W^2 + 1962\ L} - 35{,}5\ W \right)$$

Il valore del coefficiente di trasporto di massa $\overline{k_L}$ è dato dalla relazione:

$$\overline{k} = \frac{V}{\pi \, v_m \, A_i \, L \, \overline{d}} \tag{23}$$

mentre il corrispondente valore di $\overline{k_L}^0$ è dato da:

$$\overline{k}^0_L = 2\sqrt{\frac{D_A}{\pi \, t}} = \frac{4}{\pi}\sqrt{\frac{D_A \, W}{\overline{d}^2 L}} \tag{24}$$

Risulta per tanto:

$$\overline{k}_L \, / \, \overline{k}^0_L = \frac{V}{4 \, v_m \, A_i \sqrt{D_A \, W \, L}} \, \frac{\sqrt{\overline{d}^2}}{\overline{d}} \tag{25}$$

Il rapporto tra la radice quadrata del valore medio del quadrato del diametro ed il valore medio del diametro risulta trascurabilmente diverso da 1 nelle condizioni sperimentali; per cui la (25) si riduce alla seguente semplicissima relazione:

$$\overline{k}_L \, / \, \overline{k}^0_L = C \, V \, / \sqrt{W \, L} \tag{26}$$

in cui C è una funzione della sola temperatura. I valori di C alle varie temperature realizzate nelle condizioni sperimentali (comprese fra 21 e 22°C) sono stati calcolati desumendo i valori di A_i da (18) e i valori di D_A da (19).

La velocità volumetrica di assorbimento V è stata desunta per le singole prove dalla misura della velocità di spostamento di una lamina di soluzione saponosa in una buretta graduata, in cui il moto del gas era mantenuto dalla solo velocità, finita, di assorbimento. Tale tecnica di misura è stata adottata con successo da altri sperimentatori, [5], [14], [16], ed è particolarmente adatta allo studio dell'assorbimento di un fase gassosa pura in un liquido [12].

Uno schema del dispositivo di misura e della camera di assorbimento vera e propria è riportato in figura 3. Una completa descrizione dell'apparecchiatura sperimentale e della procedura di sperimentazione è riportata nella stesura della tesi di laurea [22].

Risultati sperimentali e loro discussione.

Al fine di determinare l'attendibilità della tecnica sperimentale adottata, una serie preliminare di prove sperimentali è stata effettuata sull'assorbimento di CO_2 in acqua.

Per tale processo, la (1) fornisce una relazione teorica che può essere verificata quantitativamente. Infatti, sostituendo la (23) e la (24) si ha:

XXXIV $$\frac{V}{\pi\, v_m\, A_i\, L\bar{d}} = \frac{4}{\pi}\sqrt{\frac{D_A\, W}{\bar{d^2}\, L}}$$

o, trasformando:

XXXV $$V / L = (4\, v_m\, A_i \sqrt{D_A}\, \frac{\bar{d}}{\sqrt{\bar{d^2}}}\,)\sqrt{W/L}$$

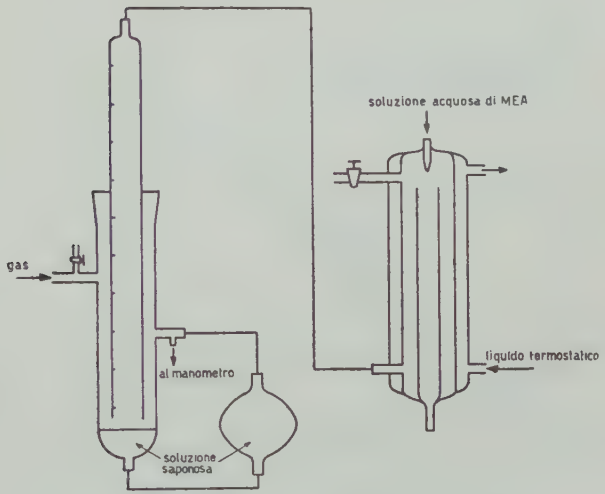


Fig. 3 - Dispositivo di misura e camera di assorbimento

Dalla XXXV risulta che il rapporto tra la velocità volumetrica di assorbimento V e la lunghezza del getto L è direttamente proporzionale alla radice quadrata del rapporto tra portata volumetrica di liquido e lunghezza

I valori sperimentali del rapporto V/L sono riportati in figura 4 in funzione di W/L. Sulla stessa figura è riportata la retta rappresentante la XXXV, dedotta dalla (1). Tutti i dati sono corretti ad una temperatura nominale di 25°C, a cui la pendenza della retta teorica è stata calcolata. Il perfetto accordo tra dati sperimentali e previsioni teoriche assicura che:

1) — la tecnica sperimentale adottata è rispondente alle esigenze del problema.

2) — l'equazione teorica (1) è sperimentalmente confermata anche dalle risultanze di questo lavoro, come lo era già stata precedentemente da Raimondi e Toor [16], da Scriven [17] e dall'autore di questa nota [5].

3 serie complete di determinazioni sperimentali sono state realizzate sul-

l'assorbimento di CO_2 in soluzioni acquose di monoetanolammina, di concentrazione iniziale rispettivamente 0,25; 0,50 e 1,00 gmol/lt. Le portate volumetriche di liquido sono state variate tra i limiti estremi di 1,40 e 5,03 cc/sec, mentre le lunghezze del getto sono state variate tra i limiti estremi di 2,8 e 11,0 cm. Corrispondentemente, si sono realizzati tempi di contatto compresi fra 2,07 e 7,27 centesimi di secondo.

I dati, così come ottenuti, sono riportati in figura 5 sotto forma di log $(\overline{k_L}/\overline{k_L}^0)$ in funzione di log t, con t espresso in centesimi di secondo. Nell'in-

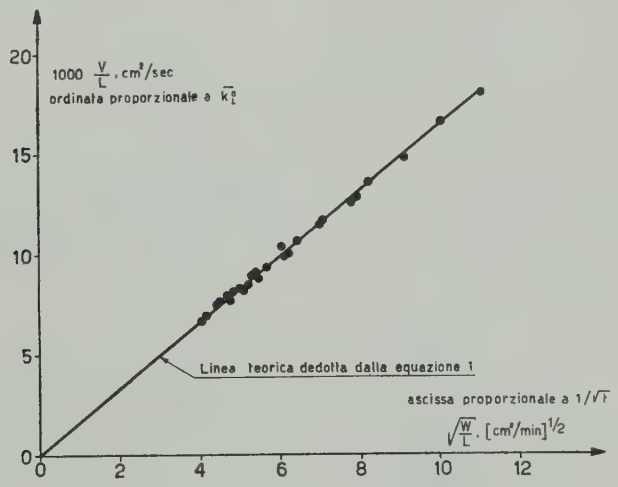


Fig. 4 - Risultati delle prove di assorbimento in acqua

tervallo di tempi di contatto considerato, i dati raccolti sono correlati empiricamente da una relazione del tipo:

XXXVI $$(\overline{k}_L / \overline{k}^0_L) = a\ t^b \text{ , con } t \text{ in } 10^{-2} \text{ sec.}$$

dove i valori di a e b sono stati calcolati mediante una regressione lineare condotta con i metodi dell'analisi statistica. Tali valori sono riportati in tabella 1.

TABELLA 1. — Valori delle costanti a e b della equazione empirica XXXVI rappresentante i dati raccolti per tempi di contatto compresi fra 2,07 e 7,27 centesimi di secondo. Limiti di tolleranza calcolati al livello di probabilità del 5%.

B_0 gmol/lt	a	b	numero di dati raccolti
0,25	3,53 ± 6,8 %	0,309 ± 0,041	31
0,50	5,14 ± 3,6 %	0,331 ± 0,022	47
1,00	7,20 ± 5,0 %	0,314 ± 0,033	36

In tabella 2 sono riportati tutti i dati raccolti nelle singole prove. Per ogni prova, la temperatura del liquido veniva misurata ed era pertanto nota con uno scarto massimo di 0,05°C, e nessuna prova è stata effettuata ad una temperatura esterna all'intervallo 21,0 - 22,0°C.

Tutti i dati raccolti possono venir rappresentati, con uno scarto massimo del 10% e medio del 3% dalla equazione empirica:

XXXVII $$\overline{k} \; / \; \overline{k^0}_L = 7{,}15 \sqrt{B_0} \; t^{0{,}32}$$

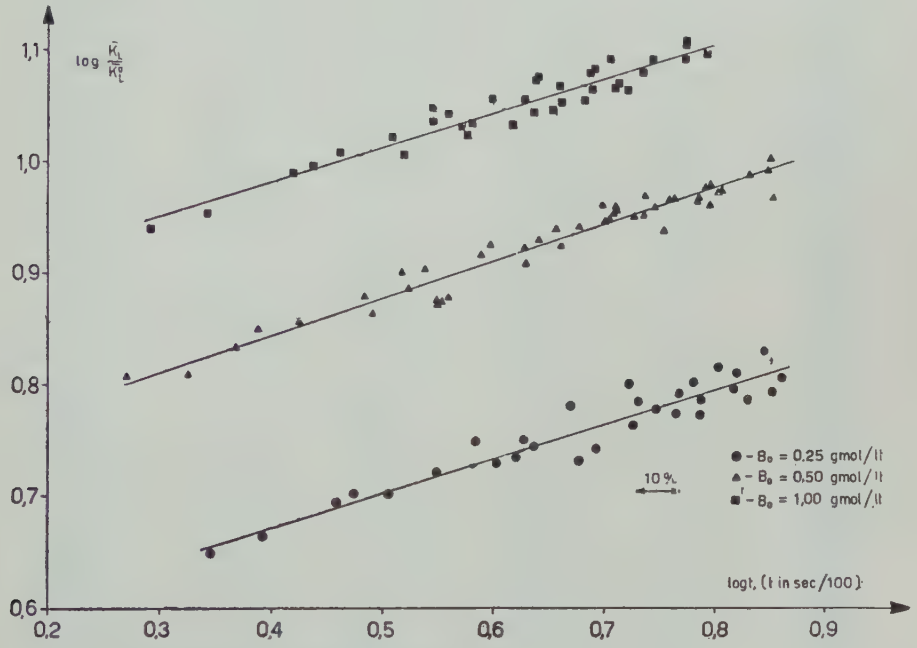


Fig 5 - Rappresentazione semi-empirica di tutti i dati raccolti

con: $0{,}25 \leqslant B_0 \leqslant 1{,}00$ gmol/lt

$2{,}07 \leqslant t \leqslant 7{,}27$ centesimi di secondo.

Una più corretta rappresentazione dei dati può ottenersi in un diagramma di $\overline{k_L}/k_L^0$ in funzione di $\sqrt{B_0 t}$. In tale diagramma, infatti, i dati sperimentali possono venir agevolmente confrontati sia con l'equazione (18), desunta dalla (11) e dal meccanismo di reazione proposto, sia con l'equazione XXXIII, rappresentante i valori asintotici dell'ordinata desunti dalle risultanze sperimentali di Emmert e dell'autore di questa nota [5] [6], ed in accordo con l'equazione teorica (9).

TABELLA 2. — Dati sperimentali.

W cc/sec	L cm	V cc/sec	k_L/k_L^0	100 t sec	(Bot)½ (gmol/sec/lt)½
		I serie. $B_0 = 0{,}25$ gmol/lt.			
2.66	7.2	0.380	6.19	5.86	0.121
2.66	8.3	0.415	6.27	6.58	0.128
3.43	9.4	0.476	5.94	6.14	0.124
1.40	2.8	0.152	5.36	4.01	0.100
1.40	3.0	0.167	5.63	4.25	0.103
1.88	4.9	0.280	6.34	5.28	0.115
1.88	6.2	0.326	6.56	6.35	0.126
1.88	7.0	0.357	6.77	6.96	0.132
1.88	7.3	0.357	6.64	7.06	0.133
2.40	3.0	0.196	5.03	2.98	0.0862
2.40	4.0	0.253	5.61	3.84	0.0980
2.40	5.0	0.305	6.04	4.62	0.108
2.40	6.0	0.338	6.10	5.38	0.116
2.40	7.0	0.380	6.35	6.04	0.123
2.40	7.8	0.410	6.49	6.61	0.129
2.40	8.8	0.431	6.42	7.27	0.135
3.03	3.0	0.202	4.60	2.47	0.0772
3.03	4.0	0.255	5.02	3.20	0.0895
3.03	5.6	0.331	5.54	4.32	0.104
3.03	6.5	0.357	5.53	4.83	0.111
3.03	7.5	0.416	6.00	5.55	0.118
3.03	8.5	0.449	6.11	6.15	0.124
3.03	9.5	0.476	6.12	6.76	0.130
3.03	10.2	0.490	6.21	7.13	0.134
3.46	3.0	0.208	4.46	2.21	0.0731
3.46	4.0	0.266	4.95	2.88	0.0850
3.46	5.0	0.314	5.25	3.54	0.0940
3.46	6.0	0.347	5.41	4.18	0.102
3.46	7.0	0.379	5.37	4.77	0.109
3.46	8.0	0.417	5.54	5.35	0.116
3.46	8.9	0.472	5.94	5.84	0.121
		II serie. $B_0 = 0{,}5$ gmol/lt.			
2.035	5.0	0.401	9.01	5.10	0.1595
2.035	3.3	0.271	7.52	3.55	0.1332
2.035	3.3	0.266	7.47	3.55	0.1332
2.565	3.5	0.312	7.48	3.57	0.1338
2.565	5.5	0.470	8.99	5.08	0.1594
2.565	7.0	0.551	9.35	6.11	0.1749
2.565	8.6	0.611	9.35	7.14	0.1892

(*continuazione Tabella 2*)

W cc/sec	L cm	V cc/sec	k_L/k_L^0	100 t sec	(Bot)½ (gmol/sec/lt)½
1.40	3.0	0.243	8.40	4.25	0.1459
1.40	4.0	0.301	8.97	5.29	0.1624
1.40	5.0	0.347	9.18	6.25	0.1770
1.40	6.0	0.423	10.17	7.10	0.1884
1.82	3.0	0.255	7.57	3.62	0.1345
1.82	4.0	0.328	8.44	4.58	0.1513
1.82	5.0	0.391	9.00	5.46	0.1652
1.82	6.0	0.457	9.62	6.27	0.1770
1.82	7.0	0.510	9.91	7.07	0.1880
2.15	4.2	0.352	8.11	4.26	0.1460
2.15	6.0	0.455	8.74	5.69	0.1685
2.30	3.0	0.278	7.32	3.10	0.1244
2.30	4.0	0.373	8.46	3.96	0.1409
2.30	5.0	0.431	8.77	4.75	0.1541
2.30	6.0	0.490	9.11	5.14	0.1603
2.30	7.0	0.556	9.56	6.25	0.1770
3.03	3.0	0.298	6.82	2.34	0.1081
3.03	4.0	0.368	7.31	3.10	0.1245
3.03	5.0	0.454	8.04	3.46	0.1315
3.03	6.1	0.543	8.73	4.54	0.1508
3.03	7.0	0.610	9.16	5.14	0.1604
3.03	8.0	0.650	9.32	5.76	0.1698
3.03	9.0	0.715	9.47	6.37	0.1785
3.03	9.8	0.775	9.83	6.81	0.1849
3.78	3.0	0.312	6.44	2.07	0.1019
3.78	4.0	0.403	7.18	2.66	0.1155
3.78	5.0	0.500	7.97	3.30	0.1284
3.78	6.0	0.568	8.27	3.88	0.1395
3.78	7.0	0.625	8.56	4.37	0.1480
3.78	8.0	0.705	8.89	5.01	0.1585
3.78	9.0	0.770	9.16	5.59	0.1670
3.78	10.0	0.820	9.27	6.09	0.1743
3.78	11.0	0.877	9.48	6.40	0.1790
4.26	3.1	0.334	6.41	1.87	0.0966
4.26	4.1	0.424	7.09	2.45	0.1108
4.26	5.0	0.500	7.58	3.05	0.1235
4.26	5.5	0.532	7.70	3.25	0.1275
4.26	8.9	0.782	8.97	5.00	0.1582
4.26	9.9	0.861	9.37	5.47	0.1652
4.26	11.0	0.901	9.31	5.81	0.1708

(*continuazione Tabella 2*)

W cc/sec	L cm	V cc/sec	k_L/k_L^0	100 t sec	(Bot)½ (gmol/sec/lt)½
		III serie. $B_0 = 1$ gmol/lt.			
1.683	10.0	0.342	10.87	3.80	0.195
2.667	10.0	0.397	9.92	2.74	0.166
2.667	8.9	0.521	11.21	3.51	0.187
2.667	7.9	0.625	11.91	4.35	0.209
2.667	3.9	0.793	12.48	5.94	0.244
3.334	4.5	0.649	11.09	3.63	0.190
3.334	4.5	0.735	11.46	4.25	0.206
3.334	5.5	0.813	11.71	4.89	0.221
3.334	2.9	1.020	12.98	5.96	0.244
3.866	4.5	0.555	9.82	2.63	0.162
3.866	6.0	0.666	10.55	3.23	0.180
3.866	7.4	0.735	10.63	3.77	0.194
3.866	4.5	0.893	12.00	4.36	0.209
3.866	5.9	0.961	12.14	4.86	0.220
3.866	7.3	1.020	12.12	5.43	0.233
3.866	3.2	1.136	12.81	5.96	0.244
4.200	6.0	1.162	12.62	6.21	0.249
4.200	7.5	1.086	12.50	5.08	0.225
4.200	9.0	0.961	11.74	4.57	0.214
1.400	10.6	0.397	11.91	5.54	0.236
1.967	8.0	0.484	11.43	4.81	0.219
2.467	3.0	0.517	10.85	4.14	0.204
2.467	3.0	0.646	12.23	4.91	0.222
3.334	4.0	0.403	9.00	2.20	0.148
3.334	5.1	0.571	10.18	3.31	0.182
3.334	7.4	0.737	11.37	4.58	0.214
3.334	5.0	0.842	11.68	5.14	0.227
3.900	6.0	0.622	10.20	2.90	0.170
3.900	7.0	0.757	10.83	3.72	0.193
3.900	9.0	0.868	11.19	4.51	0.213
4.233	4.0	0.468	8.74	1.96	0.140
4.233	5.0	0.801	10.92	3.52	0.188
4.233	6.0	0.916	11.16	4.33	0.208
4.233	7.0	1.066	11.85	5.17	0.228
5.033	7.9	1.244	11.77	5.13	0.227
5.033	9.0	0.981	11.44	3.96	0.199

In figura 6 sono riportati sia i dati raccolti — per chiarezza di rappresentazione, non tutti i dati disponibili sono stati riportati — sia la retta rappresentante la (18) sulla base del proposto meccanismo di reazione, sia i valori asintotici desunti dalla XXXIII.

Dall'esame di tale figura possono trarsi le seguenti considerazioni:

1) — I dati raccolti sono limitati superiormente dalla (18), e definiscono delle curve che tendono asintoticamente alla stessa ai bassi valori del

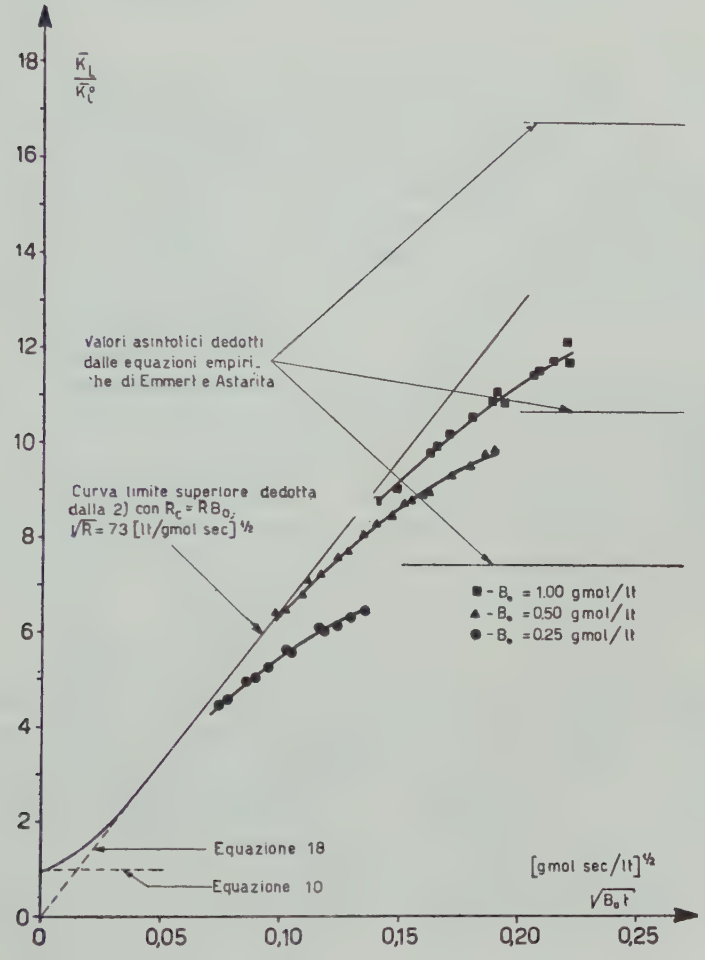


Fig. 6 - Valori sperimentali del rapporto $\bar{k}_L/\bar{k}_L^0$, basato sulla stessa forza spingente per ambedue i coefficienti.

tempo di contatto. Ciò rappresenta una conferma sperimentale sia del meccanismo di reazione proposto, sia della trattazione teorica riportata nella prima parte di questa nota.

2) — Le curve definite dai dati raccolti si mantengono al disotto dei valori desunti dalla XXXIII, e mostrano una tendenza asintotica verso tali valori. Ciò rappresenta una conferma indiretta della attendibilità dei dati raccolti, che sono in accordo con le risultanze di un precedente lavoro [5].

3) — L'andamento qualitativo delle curve è quello previsto dalla equazione teorica approssimata (12) di Van Krevelen ed Hoftjizer; ciò rappresenta una conferma sperimentale della attendibilità di tale equazione.

Conclusioni.

Le determinazioni sperimentali di velocità di assorbimento di CO_2 in soluzioni acquose di monoetanolammina di cui si è riferito hanno mostrato che, anche ai più bassi valori del tempo di contatto, le equazioni desumibili dalla teoria della penetrazione, relativamente al fenomeno di assorbimenti accompagnato da reazione chimica del secondo ordine irreversibile, sono in grado di correlare soddisfacentemente i dati sperimentali.

Un possibile meccanismo di reazione è stato proposto, ed una indiretta conferma sperimentale dello stesso è stata ottenuta dall'esame dei dati raccolti.

È stata inoltre fornita una equazione empirica di forma molto semplice che dovrebbe permettere il calcolo dei coefficienti di assorbimento, per condizioni comprese nei limiti realizzati in questo lavoro.

La tecnica sperimentale adottata si è mostrata particolarmente adatta allo studio dei coefficienti di trasporto di massa in fase liquida, ed ha permesso tra l'altro la perfetta conferma sperimentale della equazione teorica di assorbimento fisico di Higbie.

Mi è gradito ringraziare, per il consiglio validissimo offertomi nella impostazione di questo lavoro, i signori: prof. R. L. Pigford, del Dipartimento di Ingegneria Chimica dell'Università del Delaware, negli Stati Uniti; prof. H. Kramers, dell'Alta Scuola Politecnica di Delft, in Olanda; dr. R. E. Emmert, della E. I. Du Pont de Nemours, negli Stati Uniti.

Ringrazio altresì il sig. Enzo Magri, allievo interno presso questo Istituto, per la fattiva ed intelligente collaborazione.

NOMENCLATURA.

Una sbarra soprasegnata al simbolo di una grandezza indica sempre il valore medio nel tempo di tale grandezza.

Suffissi e indici:

^{0}	= valore relativo ad assorbimento puramente fisico;	
$_0$	= valore relativo al tempo 0;	
i	= valore sulla superficie di separazione tra fasi.	
A	= concentrazione in fase liquida del componente da assorbire,	gmol/lt
B	= concentrazione di soluto reagente,	gmol/lt
d	= diametro del getto,	cm
D	= coefficiente di diffusività,	cm^2/sec
g	= accelerazione di gravità,	981 cm/sec^2
g_A	= coefficiente di attività di A in fase liquida,	—
k	= costante cinetica del secondo ordine,	lt/gmolsec
k_c	= costante cinetica del primo ordine,	1/sec
k_L	= coefficiente di assorbimento,	cm/sec
L	= lunghezza del getto,	cm
n	= coefficiente stechiometrico,	moliB/molA
N_A	= velocità specifica di assorbimento,	moli/cmq sec
r	= velocità di reazione,	moli/lt sec
R_D	= rapporto di diffusività,	—
p_A	= pressione parziale di A in fase gassosa,	atm
p_A	= tensione di vapore di A,	atm
t	= tempo di contatto,	sec
U	= velocità del getto,	cm/sec
v_m	= volume molare di A in fase gassosa,	cc/gmol
V	= velocità volumetrica di assorbimento,	cc/sec
W	= portata volumetrica del liquido,	cc/sec
X	= distanza dall'ugello,	cm
x	= distanza dalla superficie di separazione,	cm

In figura 1 è stato inoltre usato il simbolo K per la costante termodinamica di reazione. Alcune variabili non definite in nomenclatura sono usate nel testo subito dopo la loro definizione.

Si sono inoltre usati i seguenti simboli operazionali:

$$erf\ Z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^Z e^{-t^2}\, dt \quad ; \quad exp\ Z = e^z$$

Con l'indice p si sono inoltre indicati i valori desumibili in base ad una equazione cinetica dello pseudo primo ordine.

Riassunto. — Le equazioni teoriche desunte dalla teoria della penetrazione sono state applicate allo studio della cinetica dell'assorbimento di CO_2 in soluzioni acquose di monoetanolammina.

La conferma sperimentale delle stesse, ottenuta con prove di assorbimento in un getto liquido laminare, ha permesso di stabilire la attendibilità del meccanismo cinetico proposto per la reazione chimica che si svolge in fase liquida.

Summary. — The penetration theory equations have been applied to the investigation of the CO_2 absorption kinetics in aqueous monoethanolamine solutions.

Experimental results obtained on a liquid laminar jet absorber are in good agreement with the equations given, thus confirming the proposed kinetic mechanism of the chemical reaction taking place in the liquid phase.

BIBLIOGRAFIA.

[1] Higbie, R., Trans. Am Inst. Chem. Engrs., **31**, 365 (1935).

[2] Pigford, R. L., « *Diffusion and Chemical Kinetics* », in corso di pubblicazione, Università del Delaware, Newark, Del., U.S.A.
Sherwood, T. K., Pigford, R. L., « *Absorption and Extraction* », McGraw Hill, New York.

[3] Crank, J., « *The Mathematics of Diffusion* », Oxford Press, London 1956.

[4] Van Krevelen, D. W., Hoftjizer, P. J., Rec Trav. Chim., **67**, 563, (1948).

[5] Astarita, G., Tesi MchE, 1959, Università del Delaware, Newark, Del., U.S.A.

[6] Emmert, R. E., Tesi PhD. 1954, ibidem.

[7] Wilke, C. R., Chem. Eng. Prog., **45**, 218 (1949).

[8] Emmert, R. E., e Pigford, R. L., comunicazione personale, 24/7/1959.

[9] Lund, V., e Faurholt, C., Dansk. Tids. Farm., **22**, 109, (1948).
Faurholt, comunicazione personale, vedi [5].

[10] Pjnsent, B. R. W., Pearson, L., e Rouchton, F. J. W., Trans. Far. Soc., **52**, 1512 (1956).

[11] Bates, R. G. Pinching, G. D., J. Research Natl. Bur. Stds., **46**, 349 (1951).

[12] Kramers, H., Politecnico di Delft, Comunicazione personale, 12/10/59.

[13] Jorgensen, E., Acta Chem. Scand., **10**, 747 (1956). Vedi anche la bibliografia citata dallo stesso.

[14] Njising, R. A. T. O., Tesi PhD. in ing. chim., Technische Hogeschoolte Delft, Olanda, 1957.
Njising, R. A. T. O., Hendricsz, R. N., e Kramers, H., Chem. Eng. Sci., **10**, 88, (1959).

[15] Matsuyama, T., Chem. Eng., Giappone, **14**, 245, (1950).

[16] Raimondi, P., e Toor, H. L., AIChE Journal, pag. 86, marzo 1959.

[17] Scriven, L. E., Tesi Ph D., (1957), Università del Delaware, Newark, Del., U.S.A.

[18] Perry, Editor, « *Chem. Eng. Handbook* », McGraw Hill, New York.

[19] Peaceman, D. V., Tesi SCD, MIT, 1951.

[20] Perry, R. H., e Pigford, R. L., Ind. Eng. Chem., **45**, 1247, (1953).

[21] Stephens e Morris, Chem. Eng. Prog., **47**, 232, (1951).

[22] Magri, V., Tesi di laurea in Ingegneria Chimica, Napoli 1960, Istituto di Chimica Industriale, via Mezzocannone, 16.

Su genere aritmetico di una superficie algebrica.

Nota III del socio ordinario **Nicolò Spampinato**

(Adunanza del dì 2 aprile 1960)

PREMESSA. — In questa terza nota si determina una terza coppia di caratteri proiettivi di una data superficie algebrica, dell'S_3 complesso, la cui differenza risulta divisibile per 108 ed il quoto dà l'invariante birazionale p_a+1, con p_a genere aritmetico della superficie.

1. Sia assegnata nell'S_3 complesso una superficie algebrica F. È nota la seguente relazione (ENRIQUEZ, *Le superficie algebriche*, pag. 176):

$$2\,\delta - \tau = 36\,p_a - 4\,p^{(1)} + 40 \tag{1}$$

fra il genere aritmetico p_a, il genere lineare $p^{(1)}$, la classe δ, ed il numero τ dei punti cuspidali della curva doppia della data superficie F.

La relazione (1) equivale alla relazione:

$$2\,\delta - \tau = 36\,(p_a + 1) - 4\,(p^{(1)} - 1) \tag{2}$$

nella quale è messa in evidenza la differenza $p^{(1)} - 1$ legata ai caratteri $i^{(1)}$, $k^{(1)}$, $m^{(1)}$ della proiezione piana della curva canonica $c_1^{(1)}$ della superficie, dalla relazione:

$$6\,(p^{(1)} - 1) = 2i^{(1)} + k^{(1)} - 3m^{(1)} \tag{3}$$

che si ricava applicando la formola ((1)) della nota II, a tale curva piana [1]).

Moltiplicando per 3 i due membri della (2) e sostituendo nel secondo membro a 12 $(p^{(1)} - 1)$ la (3), dopo averla moltiplicata per 2, si ricava la relazione:

$$6\,\delta - 3\,\tau = 108\,(p_a + 1) - (4i^{(1)} + 2k^{(1)} - 6m^{(1)}) \tag{4}$$

dalla quale segue la relazione:

$$108\,(p_a + 1) = 2\,(3\,\delta + 2i^{(1)} + k^{(1)}) - 3\,(\tau + 2m^{(1)}). \tag{(1)}$$

[1]) SPAMPINATO. *Sul genere aritmetico di una superficie algebrica. Nota II, Rend. Acc. Sc. fis. e mat.*, s. 4ª, vol. XXVI. Napoli, 1959. Cfr. formola ((1)) del n. 1, applicata alla curva piana suddetta.

Si ha perciò:

La differenza fra gl'interi $2(3\delta+2i^{(1)}+k^{(1)})$ *e* $3(\tau+2m^{(1)})$ *è un invariante birazionale assoluto della superficie* F, *multipo di* 108, *e si ha la relazione* ((1)) *fra tale intero ed il genere aritmetico della* F. *Esso risulta nullo quando e solo quando la* F *è di genere aritmetico* $p_a = -1$.

Riassunto. — S'introducono due interi, caratteri proiettivi di una superficie algebrica, la cui differenza risulta sempre divisibile per 108, ed il quoto dà l'invariante birazionale p_a+1, con p_a genere aritmetico della superficie.

Summary. — Two integers, projective characters of a given algebraic surface are introduced. Their difference is always divisible by 108 and the quotient gives the birational invariant p_a+1, wher p_a is the arithmetical gender of the surface.

Idratazione e trasformazione della loppa d' alto forno per contatto con soluzione d' idrossido di calcio.

Memoria dei proff. **Riccardo Sersale e Paolo Giordano Orsini**
presentata dal socio **G. Malquori**

nell' adunanza del dì 4 giugno 1960 per la inserzione nel volume in corso degli Atti

Riassunto. — L'assieme dei risultati della sperimentazione, di cui è dato conto nel corso di questa memoria, converge nel confermare che le loppe basiche, granulate, idratandosi in presenza di soluzione satura d'idrossido di calcio, fissano discrete quantità di calce.

Il processo d'idratazione, che in tali condizioni decorre, conduce alla formazione di composti simili per aspetto morfologico a quelli che si generano nell'idratazione del clinker di portland.

Summary. — By means of the experimental researches that have been reported in the present paper it has been possible to state that basic, granulated slags by hydration in the presence of saturated lime solution, combine with moderate amount of lime.

The hydration process which occurs in such conditions leads to the formation of compounds which, as for morphology, are similar to those arising from portland cement hydration.

La linea elastica al di là del carico critico

Nota del prof. **Tullio Renzulli**, *presentata dal socio* **Vincenzo Franciosi**

(Adunanza del dì 7 maggio 1960)

1) Generalità.

La determinazione delle deformate di equilibrio di una trave ad asse rettilineo e sezione costante soggetta ad un carico assiale di compressione di valore più grande del carico critico non è, come ben noto, perseguibile utilizzando la usuale equazione della linea elastica delle travi inflesse.

Detta equazione, ottenuta sostituendo la derivata seconda dell'abbassamento dell'asse al posto della curvatura, permette solo la determinazione del

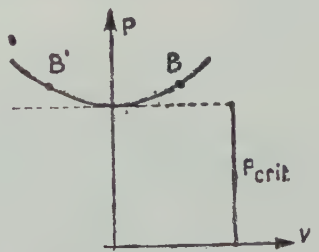


Fig. 1.

carico critico, laddove procedendo con il metodo esatto e tracciando un diagramma v-P, dove v è riferito ad una sezione della trave, si ottiene una curva del tipo di quella della fig. 1.

Per $P < P_{crit}$ si ha un'unica configurazione di equilibrio corrispondente a spostamenti v nulli per tutte le ascisse. Per $P > P_{crit}$ si hanno, oltre alla configurazione principale ad asse rettilineo (configurazione instabile), altre due configurazioni simmetriche (stabili) rappresentate dai due punti B, B′ della fig. 1.

La equazione della linea elastica delle travi inflesse sostituisce alla effettiva curva $v = v(P)$ della fig. 1, la sua tangente nel punto $v = O$, $P = P_{crit}$; pertanto la proposizione ben nota — essere la trave in equilibrio indifferente sotto il carico critico — va intesa più esattamente nel senso che la tangente alla curva suddetta è parallela all'asse delle ascisse (linea tratteggiata della fig. 1).

La determinazione della deformata dell'asse della trave in esame per

$P > Pcrit$ è l'oggetto della presente nota. Utilizzando una espressione più esatta della curvatura ed esprimendo le componenti dello spostamento in serie di Fourier si propone un procedimento applicabile fin che la inclinazione della tangente all'asse della trave non superi i 45°.

Nel classico trattato del Timoshenko [2] è riportata la determinazione esatta dell'abbassamento dell'estremo della mensola caricata assialmente, uti-

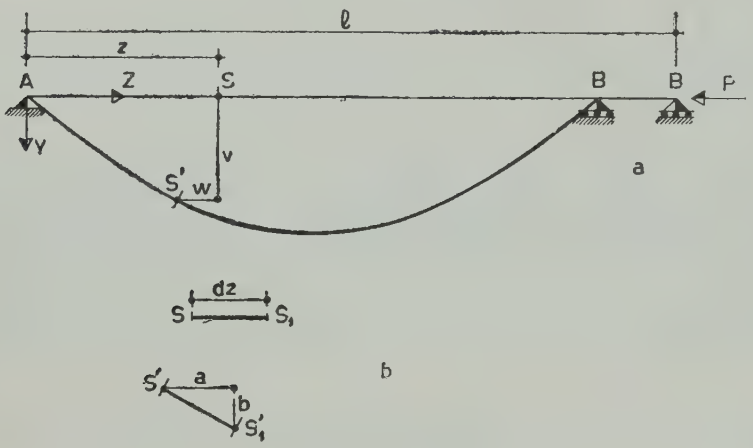


Fig. 2.

lizzando le tavole degli integrali ellittici; analogamente per gli altri punti della trave è possibile la determinazione delle componenti dello spostamento, ma sempre utilizzando, sezione per sezione, dette tavole.

Di conseguenza detta trattazione, del tutto rigorosa, non permette di giungere ad una equazione della linea elastica nel senso comunemente dato a questa espressione.

2) Il sistema di equazioni differenziali della linea elastica.

Si considera la trave della fig. 2a, cernierata in A e caricata assialmente in corrispondenza dell'appoggio scorrevole B. Per $P > Pcrit$, a seguito della inflessione la sezione S, distante z dalla cerniera A, si porta in S'. La nuova posizione è individuata dalle due componenti $v\ (z)$ e $w\ (z)$ *) dello spostamento del baricentro di S.

Si considera un tronco elementare di lunghezza dz compreso tra le due sezioni S ed S_1 (vedi fig. 2b). A seguito della deformazione le due sezioni si portano in S' ed S'_1, mentre la lunghezza del tronco deformato, che si considera ancora rettilineo perchè infinitesimo, rimane dz.

---

*) w è calcolato senza tenere conto della deformazione per sforzo normale.

Pertanto, con i simboli delle fig. 2b, è

$$a^2 + b^2 = dz^2 \tag{1}$$

Ma è:

$$a = dz + \frac{dw}{dz}\, dz$$

$$b = \frac{dv}{dz}\, dz$$

e sostituendo nella (1), ed indicando con gli apici le derivate rispetto a z si ha:

$$(1 + w')^2 + v'^2 = 1 \tag{2}$$

La (2) è la relazione che lega le due funzioni v e w affinchè l'asse della trave deformata non subisca, a seguito della inflessione, allungamenti o accorciamenti.

Dalla (2)

$$1 + w' = \sqrt{1 - v'^2} \tag{3}$$

Le equazioni che individuano la posizione deformata dell'asse della trave, indicando con $\eta\ (z)$ e $\zeta\ (z)$ le coordinate del baricentro di S′ rispetto agli assi y e z, sono

$$\eta\ (z) = v\ (z)$$
$$\zeta\ (z) = z + w\ (z) \tag{4}$$

Le (4) sono le equazioni parametriche della linea elastica essendo il parametro z la distanza A del baricentro della sezione prima della inflessione suddetta.

La espressione della curvatura è

$$\frac{1}{r} = \frac{|\ \zeta'\eta'' - \zeta''\eta'\ |}{(\zeta'^2 + \eta'^2)^{3/2}} \tag{5}$$

Dalla (4) si ottiene:

$$\frac{1}{r} = \frac{|\ (1 + w')\, v'' - w''\, v'\ |}{[(1 + w')^2 + v'^2]^{3/2}} \tag{5'}$$

Uguagliando la curvatura alla espressione del momento esterno diviso per la rigidezza flessionale e tenendo conto della (2), la equazione prece-

dente insieme con la (3) fornisce il sistema di due equazioni in v e w che si scrive:

$$(6) \qquad \begin{aligned} w' &= -1 + \sqrt{1 - v'^2} \\ \frac{Pv}{EI} &= -\left[(1 + w')\, v'' - w'' v'\right] \end{aligned}$$

Detto sistema (cfr. [1] [3]) è a base del problema in esame e riconduce alla trattazione del TIMOSHENKO.

Infatti, tenuto conto della $(6)_1$, la $(6)_2$ può come segue successivamente trasformarsi:

$$-\left[(1 + w')\, v'' - w'' v'\right] = -\frac{v''(1 + w') - w'' v'}{[(1 + w')^2 + v'^2]^{3/2}} =$$

$$= \frac{-1}{\sqrt{(1 + w')^2 + v'^2}} \cdot \frac{v''(1 + w') - w'' v'}{(1 + w')^2 + v'^2} = \frac{1}{\sqrt{(1 + w')^2 + v'^2}} \cdot$$

$$(6') \qquad \frac{1}{1 + \dfrac{v'^2}{(1 + w')^2}} \cdot \frac{w''(1 + w') - w'' v'}{(1 + w')^2}$$

Indicando con ϑ la inclinazione della tangente alla curva d'asse si ha:

$$tg\,\vartheta = \frac{\eta'}{\zeta'} = \frac{v'}{1 + w'}$$

cioè

$$\vartheta = \operatorname{arctg} \frac{v'}{1 + w'}\,; \qquad d\vartheta = -\frac{\dfrac{1}{1 + \dfrac{v'^2}{(1 + w')^2}} \dfrac{v''(1 + w') - w'' v'}{(1 + w')^2}}{} dz$$

$$ds = \sqrt{\eta'^2 + \zeta'^2}\, dz = \sqrt{v'^2 + (1 + w')^2}\, dz$$

La $(6)_2$ può scriversi, tenuto conto della (6′) e delle formule sopra scritte

$$(7) \qquad \frac{Pv}{EI} = -\frac{d\vartheta}{ds}$$

La (7) poteva ovviamente ottenersi subito considerando che $d\vartheta/ds$ è l'espressione esatta della curvatura, ma si è preferito ricavarla dalle (6) per mostrare come detto sistema conduca proprio alla nota trattazione esatta, ove non si facciano ipotesi semplificative.

Dalla (7), con noti sviluppi, nel caso della mensola, indicando con α il valore di ϑ per la sezione di estremità, ponendo

$$\text{sen}\ \frac{\vartheta}{2} = p\ \text{sen}\ \varphi \qquad (8)$$

$$p = \text{sen}\ \frac{\alpha}{2}$$

si ottiene la relazione:

$$l = \sqrt{\frac{EI}{P}} \cdot \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - p^2\,\text{sen}^2\,\varphi}} \qquad (9)$$

dove l è la luce della mensola.

Dalla (9) con l'ausilio delle tavole degli integrali ellittici, assegnato l'angolo α si ricava il valore del carico P corrispondente.

Per ottenere la deformata si ha, con passaggi noti,

$$v\ (z) = 2\ p\ \sqrt{\frac{EI}{P}} \int_{\varphi}^{\pi/2} \text{sen}\ \varphi \quad d\varphi \qquad (10)$$

ed analogamente

$$\zeta\ (z) = \sqrt{\frac{EI}{P}} \left[-\int_{\varphi}^{\pi/2} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - p^2\,\text{sen}^2\,\varphi}} + 2 \int_{\varphi}^{\pi/2} \sqrt{1 - p^2\,\text{sen}^2\,\varphi}\ d\varphi \right] \qquad (10')$$

3) La soluzione del sistema di equazioni differenziali.

La trattazione esatta precedente può essere notevolmente semplificata dal lato applicativo sviluppando in serie il secondo membro della $(6)_1$ e sostituendo nella $(6)_2$, cosa fattibile finchè è $v'^2 < 1$ cioè finchè la massima inclinazione tangente all'asse deformato rispetto alla fondamentale è minore di 45°.

Dalla (3) si ha:

$$w' = -\frac{1}{2}\ v'^2 - \frac{1}{8}\ v'^4 - \frac{1}{16}\ v'^6 \quad \ldots\ldots$$

e tenendo conto della $(6)_2$

$$\frac{Pv}{EI} = -\left(v'' + \frac{1}{2}\ v''\ v'^2 + \frac{3}{8}\ v''\ v'^4 \quad \ldots\right)$$

ovvero

$$(11) \qquad \frac{Pv}{EI} = v'' \left(1 + \frac{1}{2} v'^2 + \frac{3}{8} v'^4 \ \ldots\right)$$

La (11) è una equazione differenziale la cui soluzione può ricercarsi ricorrendo al classico metodo del Picard di approssimazioni successive.

Nel seguito si sviluppa il procedimento tenendo conto dei soli primi due termini nella parentesi, ovvero tenendo conto degli infinitesimi fino al terzo ordine. Si considera la trave della fig. 2.

Si ha dalla (11)

$$(12) \qquad v'' = -\frac{P}{EI}\left(v - \frac{1}{2} v v'^2\right)$$

Si inizia il procedimento ponendo nella (12)

$$(*) \qquad v = f \operatorname{sen} \frac{\pi z}{l} \ ; \qquad v' = \frac{\pi}{l} f \cos \frac{\pi z}{l}$$

con semplici sviluppi si ottiene

$$(13) \qquad v'' = -\left(\frac{\pi}{l}\right)^2 \beta \left[(f - k f^3) \operatorname{sen} \frac{\pi z}{l} - k f^3 \operatorname{sen} \frac{3\pi z}{l}\right]$$

dove è

$$\beta = \frac{P}{Perit} = \frac{P\ l^2}{\pi^2\ EI} \ ; \qquad k = \frac{1}{8}\left(\frac{\pi}{l}\right)^2$$

Dalla (13)

$$(14) \qquad \begin{cases} v' = \dfrac{\pi}{l} \beta \left[(f - k f^3) \cos \dfrac{\pi z}{l} - \dfrac{1}{3} k f^3 \cos \dfrac{3\pi z}{l}\right] \\ v = \beta \left[(f - k f^3) \operatorname{sen} \dfrac{\pi z}{l} - \dfrac{1}{9} k f^3 \operatorname{sen} \dfrac{3\pi z}{l}\right] \end{cases}$$

La f delle $(14)_2$ è una quantità piccola rispetto alla luce delle trave. Dal confronto con la (12) appare come compaia un termine in sen $\frac{3\pi z}{l}$ che di-

---

*) Questa scelta è suggerita dal fatto che, per le ipotesi fatte, deve essere la v sufficientemente prossima a zero, e cioè P sufficientemente prossimo a Perit. In quest'ambito la deformata risulta prossima ad una sinusoide, come mostra la trattazione euleriana.

pende dal cubo di f. Iterando successivamente compaiono termini in sen $\frac{5\pi z}{l}$, sen $\frac{7\pi z}{l}$ etc. proporzionali rispettivamente alla 5ª, alla 7ª potenza di f.

Nei limiti di approssimazione che ci siamo prefissi possiamo dunque porre per costruire la successione di funzioni che tendono alla soluzione della (12)

$$v_n = a_n \operatorname{sen} \frac{\pi z}{l} + b_n \operatorname{sen} \frac{3\pi z}{l} \tag{15}$$

dove b_n è infinitesimo del terzo ordine. Sostituendo nella (12) otteniamo, sempre trascurando infinitesimi di ordine superiore al terzo

$$v''_{n+1} = -\left(\frac{\pi}{l}\right)^2 \beta \left[(a_n - k a^3{}_n) \operatorname{sen} \frac{\pi z}{l} + (b_n - k a^3{}_n) \operatorname{sen} \frac{3\pi z}{l}\right.$$

ed integrando due volte

$$v_{n+1} = \beta (a_n - k a^3{}_n) \operatorname{sen} \frac{\pi z}{l} + \frac{\beta}{9} (b_n - k a^3{}_n) \operatorname{sen} \frac{3\pi z}{l}$$

Pertanto la soluzione a cui tende v_n per $n \to \infty$ è legata ai limiti delle due successioni costruite con le leggi

$$\begin{cases} a_{n+1} = \beta (a_n - k\, a^3{}_n) \\ b_{n+1} = \frac{\beta}{9} (b_n - k\, a^3{}_n) \end{cases} \tag{16}$$

Ammessa la esistenza dei limiti A e B per le successioni a_n e b_n, essi si determinano dalle relazioni:

$$\begin{cases} \mathrm{A} = \beta (\mathrm{A} - k\, \mathrm{A}^3) \\ \mathrm{B} = \frac{\beta}{9} (\mathrm{B} - k\, \mathrm{A}^3) \end{cases} \tag{17}$$

da cui, scartando la soluzione banale A = O, B = O, si ottiene:

$$\begin{cases} \mathrm{A}^2 = \frac{1}{k} - \frac{1}{k\beta} \\ \mathrm{A} = \pm \sqrt{\frac{1}{k} - \frac{1}{k\beta}} \\ \mathrm{B} = \mp k \frac{\beta}{9} \frac{\left(\frac{1}{k} - \frac{1}{k\beta}\right)^{3/2}}{1 - \frac{\beta}{9}} \end{cases} \tag{18}$$

Si prende dapprima in esame la successione $(16)_1$. In essa sono assegnati

β e k e pertanto tutta la successione dipende unicamente dal primo termine, corrispondente all'ampiezza della sinusoide di ordine uno assegnata alla prima iterazione.

Se il termine ennesimo differisce da A di ε, se cioè è

$$a - A = \varepsilon$$

per il termine successivo è

$$a_{n+1} = \beta\,(a_n - k a^3_n) = \beta\,[A + \varepsilon - k\,(A^3 + \varepsilon^3 + 3\,A^2\,\varepsilon + 3\,A\,\varepsilon^2)]$$

ovvero:

$$a_{n+1} = \beta\,[A - k\,A^3] + \beta\,[\varepsilon - k\,(\varepsilon^3 + 3\,A\,\varepsilon^2 + 3\,A^2\,\varepsilon)]$$

Sottraendo dal primo e secondo membro A, e tenendo in conto la $(17)_1$, si ha:

$$a_{n+1} - A = \varepsilon \cdot \beta\,[1 - k\,(\varepsilon^2 + 3\,A\,\varepsilon + 3\,A^2)] \tag{19}$$

Se la funzione

$$g\,(\varepsilon) = \beta\,[1 - k\,(\varepsilon^2 + 3\,A\,\varepsilon + 3\,A^2)] \tag{20}$$

è positiva e minore di uno, e rimane tale allorchè ε tende a zero, possiamo dire che la $(16)_1$ è una successione monotona che ha per limite A.

Nel punto $\varepsilon = O$ è

$$\begin{cases} g\,(o) = 3 - 2\,\beta \\ A\,g'\,(o) = 3\,(1 - \beta) \end{cases} \tag{21}$$

da cui per $1 < \beta < 1{,}5$ è

$$O < g\,(o) < 1 \qquad\qquad A\,g'\,(o) < 0$$

pertanto esiste un intorno del punto 0 nel quale la $g\,(\varepsilon)$ soddisfa alle condizioni richieste.

Detto intorno è limitato inferiormente dalla minore in valore assoluto delle radici della equazione

$$\beta\,[1 - k\,(\varepsilon^2 + 3\,A\varepsilon + 3\,A^2)] = 1$$

che è

$$\varepsilon_1 = -\,A$$

Superiormente l'intorno è limitato dalla minore in valore assoluto delle radici della equazione

$$\beta\,[1 - k\,(\varepsilon^2 + 3\,A\,\varepsilon + 3\,A^2)] = 0$$

che è

$$\varepsilon_2 = -1{,}5\ A + \sqrt{\frac{0{,}25}{k} + \frac{0{,}75}{k\,\beta}}$$

Nella fig. 3 è rappresentato il grafico della $g\ (\varepsilon)$ con riferimento al valore positivo di A. Si noti che se è $1 > g > -1$ la successione a_n, benchè non più monotona, è egualmente convergente.

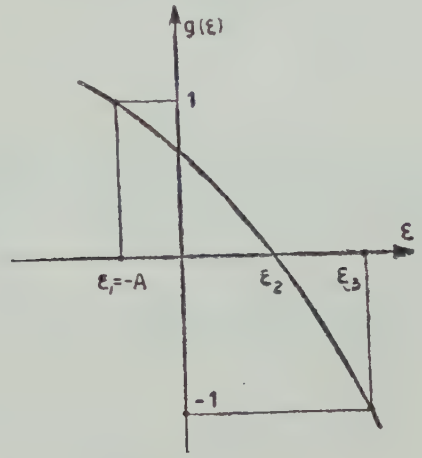


Fig. 3.

La equazione $g\ (\varepsilon) = -1$, cioè

$$\beta\ [1 - k\ (\varepsilon^2 + 3\ A\ \varepsilon + 3\ A^2] = -\ 1$$

ha la radice più piccola in valore assoluto pari a

$$\varepsilon_3 = -\ 1{,}5 A + \sqrt{-0{,}75 A^2 + \frac{1}{k\,\beta} + \frac{1}{k}}$$

Quanto detto per il valore positivo di A si ripete simmetricamente per quello opposto negativo.

Si noti che $\varepsilon = -A$ conduce a

$$a_n = A + \varepsilon = 0$$

e pertanto si conclude che comunque si assegni una prima sinusoide sufficientemente piccola la serie a_n converge verso il valore positivo o negativo di A a seconda che sia positiva o negativa detta prima sinusoide, ed in ogni

caso la soluzione sarà diversa da quella nulla, a meno che non sia nulla anche l'ampiezza della sinusoide di partenza *).

Questi risultati analitici concordano perfettamente con il significato di posizioni di equilibrio stabili ed instabili che corrispondono rispettivamente alle configurazioni inflesse ed a quella ad asse rettilineo.

Per la successione $(16)_2$ può farsi un discorso analogo.

Posto $b_n - B = \lambda$ e sostituito A al posto di a_n, si ha:

$$b_{n+1} = \frac{\beta}{9}(B - k A^3) + \frac{\beta}{9}\lambda$$

cioè

$$b_{n+1} - B = \frac{\beta}{9}\lambda \tag{22}$$

Poichè è certamente, nelle ipotesi poste, $\frac{\beta}{9} < 1$ la successione b_n è monotona e converge al valore B.

Ovviamente ai due valori A opposti della $(18)_2$ corrispondono i due valori opposti di B della $(18)_3$.

In definitiva la equazione della linea elastica è:

$$\pm v = \frac{1}{\sqrt{k}}\sqrt{1 - \frac{1}{\beta}}\left[\operatorname{sen}\frac{\pi z}{l} - \frac{1}{1 - \frac{\beta}{9}}\frac{\beta}{9}\left(1 - \frac{1}{\beta}\right)\operatorname{sen}\frac{3\pi z}{l}\right]$$

che con le posizioni fatte può scriversi

$$\pm \frac{v}{l} = \frac{2\sqrt{2}}{\pi}\sqrt{\frac{P - P_{crit}}{P}}\left[\operatorname{sen}\frac{\pi z}{l} - \frac{P - P_{crit}}{9P - P_{crit}}\operatorname{sen}\frac{3\pi z}{l}\right] \tag{23}$$

La freccia in mezzeria è

$$\pm \frac{f}{l} = \frac{2\sqrt{2}}{\pi}\sqrt{\frac{P - P_{crit}}{P}}\left(1 + \frac{P - P_{crit}}{9P - P_{crit}}\right) \tag{24}$$

In merito allo spostamento assiale w, si ha, trascurando infinitesimi di ordine superiore al terzo

$$w' = -\frac{1}{2}v'^2$$

$$w = -\frac{1}{2}\int_0^z v'^2\,dz$$

*) La convergenza del procedimento poteva dedursi per quanto ben noto circa il metodo di Picard, ma si è preferito verificarla direttamente avendo trascurato infinitesimi di ordine superiore.

Tenendo conto della espressione della v e trascurando, per la ipotesi innanzi detta, i termini in B^2, si ottiene:

$$(25) \quad \frac{w}{l} = \frac{1}{4}\frac{\pi}{l^2} A \left| \pi A \frac{z}{l} + \left(\frac{A}{2} + 3B\right) \operatorname{sen} \frac{2\pi z}{l} + \frac{3}{2} B \operatorname{sen} \frac{4\pi z}{l} \right.$$

Lo spostamento dell'estremo vincolato dal carrello ($z = l$) vale:

$$(26) \quad \frac{w\,(l)}{l} = -\frac{1}{4}\frac{\pi^2}{l^2} A^2$$

4) Esempi.

La trattazione esposta, tenendo conto di termini che si trascurano nella usuale teoria delle travi inflesse, ha un campo di validità certamente più ampio di quest'ultima. Il procedimento potrebbe affinarsi, sempre che sia

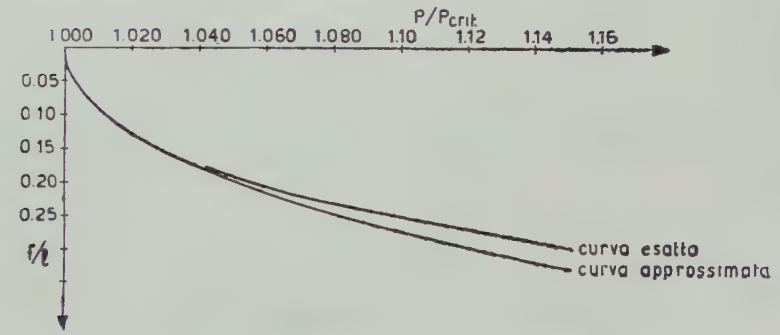


Fig. 4.

$v'^2 < 1$, aumentando il numero dei termini dello sviluppo in serie, ma, come si vede dall'esempio che si riporta, i risultati così ottenuti sembrano sufficientemente esatti.

Nella fig. 4, per confronto, sono riportati in ascissa i valori P/Pcrit ed in ordinata i valori f/l calcolati con il metodo esatto e con quello approssimato.

Come si vede dette curve vengono praticamente a coincidere per valori del rapporto freccia-luce inferiore a 0,17.

Analogamente nella fig. 5 sono riportati, per P/Pcrit = 1,063 a cui corrisponde una inclinazione delle sezioni di estremità di 40 gradi, le curve delle componenti v e w dello spostamento in funzione di z. Per la componente w dette curve coincidono.

Nella fig. 6 sono riportate, per lo stesso valore del carico le due deformate.

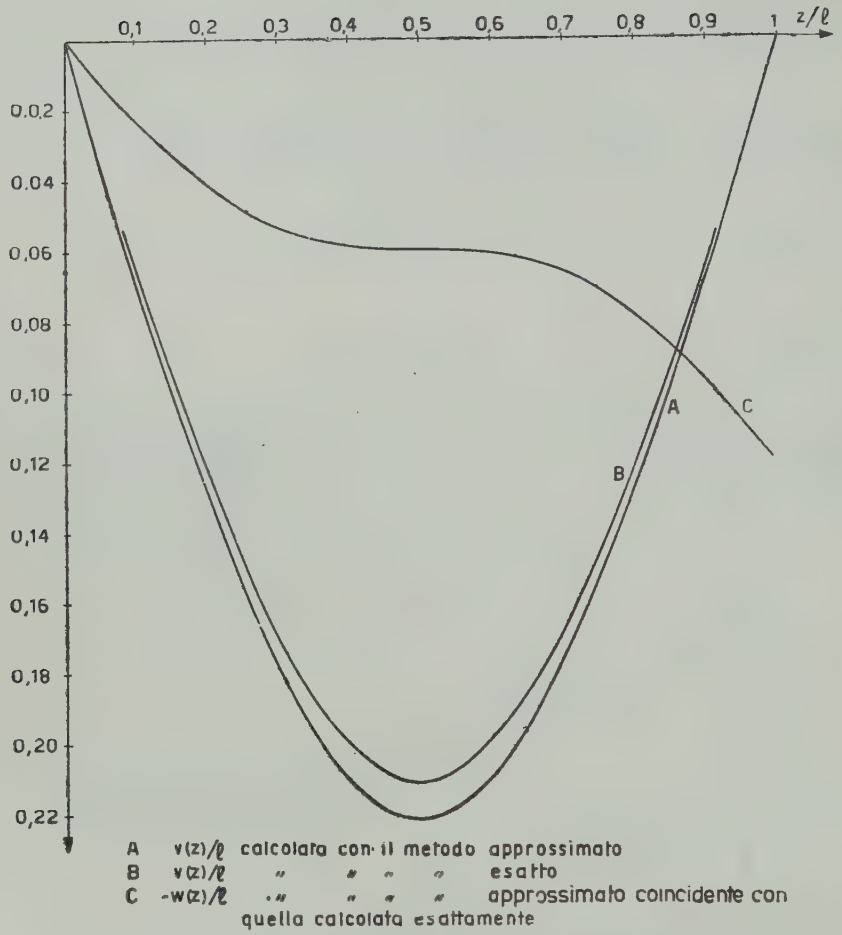

0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9 1 z/ℓ
0,02
0,04
0,06
0,08
0,10
0,12
0,14
0,16
0,18
0,20
0,22
A
B
C
A v(z)/ℓ calcolata con il metodo approssimato
B v(z)/ℓ " " " " esatto
C -w(z)/ℓ " " " " approssimato coincidente con quella calcolata esattamente

Fig. 5.

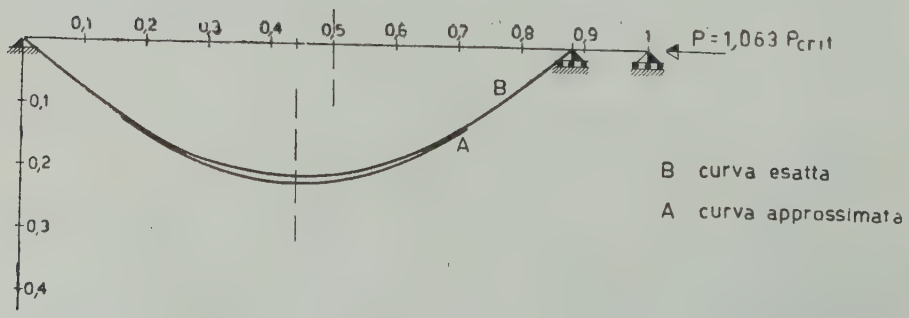

0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9 1
P = 1,063 Pcrit
0,1
0,2
0,3
0,4
A
B
B curva esatta
A curva approssimata

Fig. 6.

Si conclude che il metodo proposto è adatto alla determinazione della deformata in un campo sufficientemente ampio di deformazione, certamente più ampio di quello per il quale può ritenersi valida la classica teoria delle travi inflesse.

Napoli, Università degli Studi, Facoltà di Ingegneria. Istituto di Scienza delle Costruzioni, Aprile 1960.

Riassunto. — Si propone un metodo per la ricerca dell'equazione della linea elastica di una trave a sezione costante caricata assialmente per carichi superiori a quello critico.

Il procedimento ha la caratteristica rispetto a quello del Timoshenko di pervenire ad una espressione della linea elastica.

Summary. — The Autor proposes a method apt to the research of the deflection of a constant section beam axially loaded, for values of the external load exceeding the critical load.

This method presents, by comparison with the note exact one reported by Timoshenko, the cateristic to obtain an analytical expression of the bending curve.

BIBLIOGRAFIA

[1] A. Galli. *Scienza delle Costruzioni*, vol. III. Napoli, Pellerano e Del Gaudio, 1955.
[2] S. Timoshenko. *Théorie de la Stabilité elastique*. Paris, Béranger, 1947.
[3] A. Plfüger. *Stabilitäts Probleme der Elastostatik*. Berlin, Springer, 1950.

Acidi grassi alimentari e sintesi del colesterolo nel ratto

Nota dei dott. **Teodoro De Leo** *e* **Lidia Foti,**
presentata dal socio **A. Orrù**

(Adunanza del dì 7 maggio 1960)

La letteratura scientifica riguardante i rapporti esistenti tra grassi e sintesi del colesterolo è vastissima e si riferisce ad indagini eseguite sull'uomo, come sui più disparati animali da laboratorio.

Le numerose ricerche eseguite sull'uomo, sia su gruppi di volontari che si sono adattati per un certo tempo ad una dieta stabilita, sia su gruppi di popolazioni omogenee per abitudini alimentari, hanno portato a concludere:

a) che il livello di colesterolo plasmatico o serico è in rapporto sia con la quantità di grassi ingeriti (da [1] a [19]), sia con la loro origine: i grassi di origine animale lo aumentano, mentre quelli di origine vegetale l'abbassano ([8] e da [20] a [50]);

b) che l'abbassamento sembra doversi mettere in rapporto con il maggior grado di insaturazione degli acidi grassi presenti negli olii vegetali ([25], [27], [28], [34], [51]);

c) non si esclude che si possa attribuire l'abbassamento della colesterolemia a sostanze presenti negli olii vegetali e diversi dagli acidi grassi poliinsaturi [46]. (Ciò è stato confermato dalle ricerche di Beveridge [52], [53], [54] sui polli);

d) che il tasso di colesterolo alimentare non sembra sempre influenzare il tasso del colesterolo ematico [17], [8].

Numerosissime sono anche le indagini svolte sugli animali quali la scimmia [55], [56] etc.; il coniglio (da [57] a [64] etc.); il cane [65] etc.; la pecora [66] etc.; il pollo (da [67] a [71] etc.); il maiale [72] etc.; il ratto, etc.

Riferendoci particolarmente a quelle eseguite utilizzando il ratto, si può osservare che i risultati ottenuti, forse a causa delle condizioni sperimentali spesso disparatissime, sono piuttosto contrastanti sia tra loro, sia con i risultati ottenuti dalle indagini sull'uomo. Uno stesso grasso o uno stesso acido grasso appaiono provocare, in diverse condizioni, o per la presenza di altri principi alimentari, delle modificazioni opposte sia nel tasso del colesterolo ematico (da [73] a [87]) che in quello del colesterolo epatico ([75], [76], [77], [81], [82], [83], [86], [88], [89], [90], [91], [92]) o sulla sintesi del colesterolo a partire dall'acetato, in fettine o omogenati di fegato ([82], [91], [92], [93], [94].

Nell'intento di portare un contributo al chiarimento dei rapporti tra acidi grassi alimentari e sintesi del colesterolo nel ratto, riferiamo in questa nota i risultati delle ricerche preliminari istituite allo scopo di determinare nei vari organi e tessuti, il colesterolo marcato che si forma in seguito alla somministrazione orale di acido stearico 1-C^{14} o acido linoleico 1-C^{14}.

Parte sperimentale.

Le ricerche riferite nella presente nota sono state eseguite su due gruppi di ratti Wistar, ognuno costituito da 4 maschi adulti, aventi le caratteristiche riportate nella tabella I; un altro gruppo di 4 ratti dello stesso ceppo ed età serviva di controllo.

Tabella I — Età e peso dei ratti in esperimento.

	1° gruppo (Ac. stearico 1-C^{14})				2° gruppo (Ac. linoleico 1-C^{14})				3° gruppo controllo			
Ratto n.	1	2	3	4	5	6	7	8	a	b	c	d
Età in giorni	431	495	524	530	505	510	531	531	383	383	396	396
Peso in g all'inizio delle 24 h di digiuno	350	285	350	290	320	290	275	250	335	310	305	305
Peso in g dopo le 24 h dalla somministrazione dell'isotopo	335	275	332	275	307	275	255	235	320	295	290	290

Tutti i ratti sono stati nutriti, a partire dallo svezzamento, con un'alimentazione tipica, formata da cibi naturali, in uso nel nostro laboratorio da anni e che si è dimostrata, col metodo delle multigenerazioni, completamentemente efficiente per l'intero ciclo vitale dei ratti. Essa è, per ogni Kg, così costituita: carne g 93; uova g 82; formaggio g 15; pane g 174; pasta g 124; patate g 371; burro-margarina g 17; latte g 124.

Il contenuto percentuale dei tre principi alimentari energetici risulta, pertanto, il seguente:

— su 100 g di alimento nelle condizioni naturali di umidità: 8,2% di proteine, di cui 4,30% di origine animale (cioè il 52,4% dei protidi somministrati) ed il rimanente di origine vegetale; 3,9% di lipidi di origine mista; 25% di glucidi;

— su 100 g di alimento secco: 21,6% di proteine; 10,2% di lipidi; 66,0% di glucidi.

Il valore energetico di tale dieta è pari a 168 Calorie/100 g di alimento.

Della dieta è stato determinato il contenuto di colesterolo:

— su 100 g di alimento allo stato di umidità naturale: colesterolo totale mg 24,7; colesterolo libero mg 21,1; colesterolo esterificato mg 3,6;

— su 100 g di alimento secco: colesterolo totale mg 93,5, di cui mg 79,7 libero e mg 13,8 esterificato.

Tale alimentazione veniva data ad libitum e supplementata da verdura fresca.

All'inizio dell'esperimento, dopo 24 ore di digiuno, ogni ratto veniva alimentato con 1 ml. di olio di oliva, introdotto per via orale a mezzo di una pipetta Pasteur, in cui erano stati disciolti:

1) per i ratti n° 1-2-3-4 quantità note (circa 200 μC) di acido stearico 1-C^{14} avente un'attività specifica di 21,7 mC/mM, pari a 76,3 μC/mg;

2) per i ratti n° 5-6-7-8 quantità note (circa 200 μC) di acido linoleico 1-C^{14}, avente un'attività specifica di 7,53 mC/mM, pari a 24,6 μC/mg.

Le esatte quantità di isotopo per animale nei due gruppi sono riferite nella tabella II;

3) i ratti di controllo *a-b-c-d* ricevevano solo 1 ml di olio di oliva.

Gli isotopi radioattivi provenivano dal: « *The Radiochemical Centre* » *Amersham, Buckinghamshire, England.*

Dopo tale somministrazione i ratti venivano posti immediatamente in una gabbia metabolica, dove era fatta circolare aria ad una velocità costante, secondo le indicazioni di Skipper e coll. [95], ed ivi tenuti per 24 ore. Durante tale periodo di tempo l'anidride carbonica espirata veniva raccolta su idrossido di sodio 4,5 N.

Al termine delle 24 ore, gli animali venivano rapidamente anestetizzati con *Dolosil* (cloridrato di 1-metil-4-fenil-4'-etilcarbossipiperidina) e, dopo prelievo del sangue per puntura cardiaca, si sacrificavano. Da essi si prelevavano fegato, polmoni, cervello, pelle; la rimanente parte dell'animale, indicata come carcassa, veniva pure utilizzata per la determinazione del colesterolo.

Gli organi, lavati con NaCl 0,154 M ed asciugati accuratamente con carta da filtro, venivano quindi pesati e su essi si procedeva alle determinazioni del colesterolo *).

---

*) Col termine di « colesterolo » si intende sempre riferirsi agli steroli precipitabili come digitonidi.

a) *Dosaggio dell'anidride carbonica.* Il dosaggio chimico dell'anidride carbonica espirata nelle 24 ore e raccolta su idrossido di sodio 4.5 N è stato eseguito con il metodo Warder [96], in un apparecchio opportunamente congegnato (vedi fig. 1).

Il dosaggio radioisotopico è stato eseguito precipitandola come carbo-

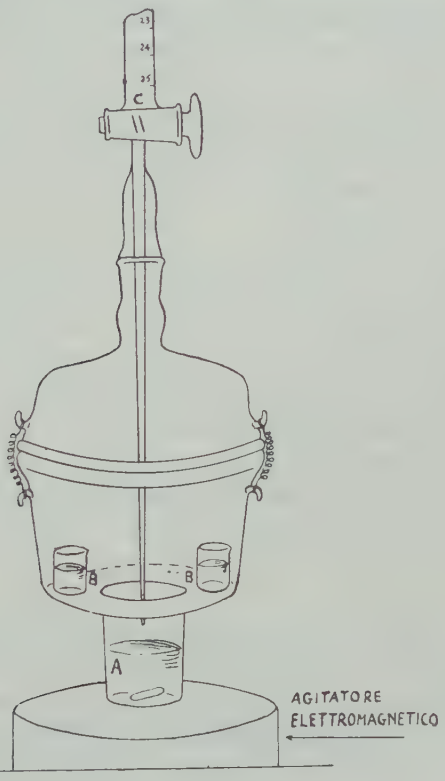


Fig. 1. — Dispositivo per il dosaggio chimico della CO_2 secondo il metodo di Warder:
A = miscela contenente Na_2CO_3 e $Na_2C^{14}O_3$ in NaOH
B = NaOH al 20% per l'assorbimento della CO_2
C = buretta con HCl N

nato di bario ed allestendo con il precipitato una piastra di spessore eguale ad 1 mg $BaCO_3/cm^2$.

b) *Dosaggio dell'attività radioisotopica delle feci e dell'urina.* Le feci deposte durante le 24 ore di permanenza nella gabbia metabolica, venivano estratte per tre ore con alcool assoluto in apparecchio di Kumagava-Suto. L'estratto alcoolico veniva portato ad un volume costante e con un'aliquota, evaporata su un disco di carta da filtro, si allestiva una piastra.

L'urina emessa nelle 24 ore di permanenza nella gabbia metabolica veniva portata ad un determinato volume e con un'aliquota, evaporata su un disco di carta da filtro, si allestiva una piastra.

c) *Dosaggio del colesterolo nel siero e nel fegato.* Il siero veniva trattato direttamente con alcool-acetone 1/1 (v/v) nel rapporto di 1:9, mentre il fegato, dopo omogenizzazione con NaCl 0,154 M (5 ml/g fegato fresco) veniva trattato con gli stessi solventi organici nel rapporto di 1 ml di omogenato/9 ml di alcool-acetone. Su alcune aliquote di tali estratti si determinava, con il metodo di Schoenheimer e Sperry [97], il colesterolo totale sull'estratto del siero, quello totale e libero sull'estratto epatico. Su altre aliquote si precipitavano, come digitonidi, il colesterolo totale del siero e quelli libero e totale del fegato; con tali precipitati venivano allestite le sorgenti per i dosaggi radioisotopici. Queste ultime erano preparate in modo da avere uno spessore di 250 $\mu g/cm^2$; nel caso del siero si aggiungeva, prima della precipitazione, colesterolo non radioisotopico (« carrier free ») per raggiungere la quantità indicata.

d) *Dosaggio del colesterolo nel cervello, nei polmoni, nella pelle e nella carcassa.* Il cervello, i polmoni, la pelle e la carcassa venivano singolarmente sciolti in idrossido di potassio al 30%, nel rapporto di 1,5 ml/g di organo fresco; si aggiungeva poi un volume eguale di alcool etilico assoluto (in modo da ottenere una soluzione finale di KOH al 15% in alcool-acqua 1:1 v/v) ed il tutto veniva tenuto in b.m.b. per 16 ore. Il saponificato, previa filtrazione, veniva portato ad un determinato volume, con alcool-acqua 1:1 (v/v), e su tale liquido si operava l'estrazione degli steroli con etere di petrolio (p.e. 30-60°C). Dopo aver portato a secco gli estratti eterei e ripreso il residuo con alcool-acetone 1:1 (v/v), sulle soluzioni così ottenute si determinava:

1) per gli estratti dal cervello, dai polmoni e dalla carcassa, il colesterolo totale con il metodo di Schoenheimer e Sperry [97];

2) per gli estratti dalla pelle gli steroli a reazione rapida e quelli a reazione lenta, con il metodo di Moore e Bauman [98]; i valori dei primi sono dati come 7-deidrocolesterolo, mentre quelli dei secondi sono dati come colesterolo.

La determinazione degli steroli a reazione rapida è stata eseguita solo sulla pelle, in quanto in essa tali steroli sono presenti in quantità significativa [98];

3) l'attività radioisotopica del colesterolo totale presente nei polmoni, nel cervello e nella carcassa e quella degli steroli totali della pelle, con la tecnica indicata precedentemente (in *c*), sotto forma di digitonidi.

Tutti i dosaggi radioisotopici sono stati eseguiti con contatore a flusso di gas « *Tracerlab* » (modello SC 16) unito ad uno « *Scaler* » (modello SC 33 A), ed i risultati sono stati corretti per l'autoassorbimento utilizzando, per il carbonato di bario, i valori riportati da Paoletti [99] e per il digitonide di colesterolo, una curva di autoassorbimento preparata da noi con colesterolo 4-C^{14}, avente un'attività specifica di 24,5 mC/mM, pari a 63,4μC/mg, riportata in fig. 2.

Risultati.

1) *Attività radioisotopica della CO_2, delle feci e dell'urina.* Nella tabella II si riportano i valori che si riferiscono all'attività radioisotopica degli acidi grassi marcati, singolarmente somministrati, ed all'attività radioisotopica dell'anidride carbonica, delle feci e dell'urina emesse nelle 24 ore di permanenza nella gabbia metabolica, subito dopo l'ingestione dell'isotopo.

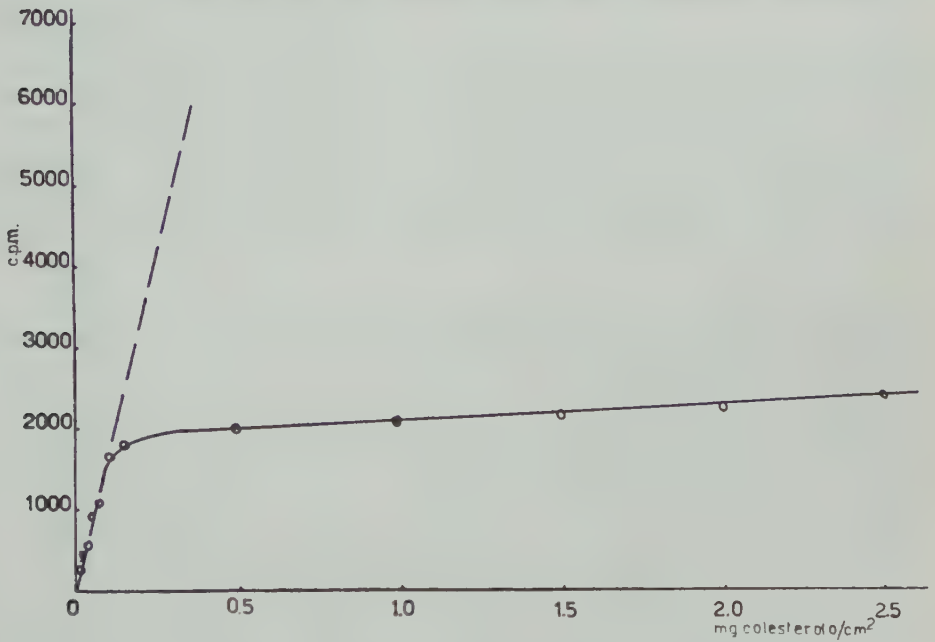


Fig. 2. — Curva di autoassorbimento del colesterolo:
—— —— —— attività r.i. in assenza di autoassorbimento;
—o—o—o—o— curva dell'attività r.i. sperimentale.

È possibile osservare che la quantità totale di CO_2 espirata da ogni ratto nelle 24 ore, se si eccettua il ratto n° 1, non presenta una grande variabilità. Notevolmente diversa, invece, è la attività r.i. totale della CO_2 e quindi la sua attività specifica. Ciò riflette la variabile attività metabolica dei singoli ratti nei confronti delle quantità dell'acido grasso somministrato. Al termine delle 24 ore le percentuali nella CO_2, dell'attività r.i. dell'isotopo somministrato, presentano, perciò, valori piuttosto diversi che vanno dal 6,19% al 52,66% nel primo gruppo e dal 18,71% al 76,37% nel secondo gruppo.

Una grande variabilità è osservata anche per l'attività r.i. delle feci: si passa da 0 (quando l'animale non ha emesso feci nelle 24 ore) a 158.000 c.p.m. nel secondo gruppo.

Relativamente omogenei sono, invece, i valori che si riferiscono all'attività r.i. presentata dall'urina delle 24 ore.

TABELLA II — Attività r.i. dell'anidride carbonica, delle feci e dell'urina emesse durante le 24 h successive alla somministrazione del radioisotopo.

Isotopo somministrato		Ac. stearico 1-C^{14}				Ac. linoleico 1-C^{14}			
Ratto n.		1	2	3	4	5	6	7	8
Attività isotopo somministrato in c.p.m. (a)		$3{,}6810 \cdot 10^7$	$3{,}7330 \cdot 10^7$	$3{,}6305 \cdot 10^7$	$3{,}5255 \cdot 10^7$	$3{,}7073 \cdot 10^7$	$3{,}6020 \cdot 10^7$	$3{,}5727 \cdot 10^7$	$3{,}4981 \cdot 10^7$
Anidride carbonica	Emessa nelle 24 h in cc (riportati a 0° e 760 torr.)	3.026	5.380	7.060	5.930	5.378	6.275	6.052	6.400
	Attività r.i. totale in c.p.m. (b)	$2{,}280 \cdot 10^6$	$5{,}218 \cdot 10^6$	$11{,}128 \cdot 10^6$	$18{,}566 \cdot 10^6$	$6{,}939 \cdot 10^6$	$19{,}351 \cdot 10^6$	$19{,}983 \cdot 10^6$	$26{,}716 \cdot 10^6$
	Attività r.i. specifica c.p.m./cc	754	970	1.576	3.129	1.290	3.083	3.330	4.174
	Attività r.i. in % dell'isotopo somministrato ($\frac{b}{a} \times 100$)	3,190	13,970	30,650	52,660	18,717	53,722	55,930	76,370
Feci	Attività r.i. totale in c.p.m. (c)	(*)	141.800	451.000	29.400	55.100	41.900	(*)	158.000
	Attività r.i. in % dell'isotopo somministrato ($\frac{c}{a} \times 100$)	(*)	0,370	1,242	0,083	0,148	0,116	(*)	0,450
Urina	Attività r.i. totale in c.p.m. (d)	105.400	90.700	139.833	110.000	124.833	97.000	122.000	202.500
	Attività r.i. in % dell'isotopo somministrato ($\frac{d}{a} \times 100$)	0,286	0,243	0,385	0,312	0,337	0,269	0,341	0,580
Attività r.i. totale (b + c + d) in c.p.m.		$2{,}3854 \cdot 10^6$	$5{,}4505 \cdot 10^6$	$11{,}7188 \cdot 10^6$	$18{,}9709 \cdot 10^6$	$7{,}1189 \cdot 10^6$	$19{,}4899 \cdot 10^6$	$20{,}1050 \cdot 10^6$	$27{,}0760 \cdot 10^6$
Attività r.i. residua [a — (b + c + d)] in c.p.m.		$3{,}4424 \cdot 10^7$	$3{,}1879 \cdot 10^7$	$2{,}4586 \cdot 10^7$	$1{,}6550 \cdot 10^7$	$2{,}9954 \cdot 10^7$	$1{,}6530 \cdot 10^7$	$1{,}5622 \cdot 10^7$	$0{,}7905 \cdot 10^7$
Attività r.i. totale (CO_2, feci ed urina) in % dell'isotopo somministrato ($\frac{b+c+d}{a} \times 100$)		6,486	14,583	32,277	53,055	19,202	54,107	55,271	77,400

I valori percentuali complessivi dell'attività r.i. nella CO_2 espirata, nell'urina e nelle feci, durante le 24 ore di permanenza in camera metabolica, vanno dal 6,48% al 53,05% nel gruppo di ratti trattati con acido stearico 1-C^{14} e dal 19,20 % al 77,40 % per il gruppo trattato con acido linoleico 1-C^{14}.

2) *Attività r.i. del colesterolo serico totale.* Nella tabella III sono riportati i valori del colesterolo separato dal siero sanguigno e della sua attività r.i. (come è stato detto col termine di colesterolo si indicano gli steroli precipitabili come digitonidi).

Le quantità di colesterolo serico, riferite a 100 ml di siero, mostrano una certa variabilità nel primo gruppo che presenta i valori più elevati; nel secondo gruppo i valori, in media più bassi, sono molto più uniformi. Variabilità dello stesso ordine di grandezza si hanno se i valori del colesterolo si riferiscono alla quantità complessiva di siero calcolata per ogni animale, secondo Bianchi (100) dalla formula: ml siero totale = 0,028 × peso corporeo in g.

A queste quantità di colesterolo corrispondono attività r.i. totali molto più variabili (siano esse riferite a 100 ml di siero, come al siero totale): non si osserva alcuna corrispondenza tra le variazioni dell'attività r.i., indice del colesterolo marcato, e le variazioni delle quantità di colesterolo totale.

L'attività specifica del colesterolo serico del primo gruppo di ratti presenta valori che vanno da 165 c.p.m./mg ad 11.240 c.p.m./mg, ed il valore più basso corrisponde ad uno dei maggiori contenuti in colesterolo. Per il secondo gruppo la variabilità è minore: si hanno tuttavia dei valori dell'attività specifica varianti da 650 a 2089 c.p.m./mg.

Nella stessa tabella III si riportano le percentuali dell'attività r.i. del colesterolo proveniente dall'acido marcato ingerito, calcolata sia in rapporto alle attività r.i. ancora presenti nell'animale dopo le 24 ore dall'ingestione (cioè attività dell'isotopo residuo di cui vedi tabella II), sia in rapporto alle quantità del radioisotopo somministrato. Si è ritenuto di calcolare questi due valori percentuali, data l'enorme differenza nella quantità di acido marcato trasformato o eliminato nelle 24 ore (rilevabile dall'attività r.i. della CO_2, delle feci e dell'urina) (vedi tabella II). Essi, mentre confermano la variabilità nella sintesi del colesterolo marcato che si trova in circolo, dimostrano anche la diversa singola utilizzazione dell'acido marcato 1-C^{14} ingerito; ad esempio nel ratto n° 8, in cui ben il 77% dell'acido linoleico 1-C^{14} è stato nelle 24 ore trasformato ed eliminato (e la cui attività r.i. si ritrova, pertanto, nella CO_2, urina e feci) la percentuale di colesterolo marcato nel siero è dello stesso ordine di grandezza dei ratti n° 5 e n° 6 dello stesso gruppo e non molto diversa da quella del primo ratto del primo gruppo che dopo 24 ore aveva ancora a disposizione il 93% circa del radioisotopo.

3) *Attività r.i. del colesterolo epatico.* Nella tabella IV si riportano i valori che si riferiscono al colesterolo epatico totale e alle sue due frazioni

TABELLA III — Colesterolo totale nel siero sanguigno, attività r.i. totale e specifica.

Isotopo somministrato	Ac. stearico 1-C^{14}				Ac. linoleico 1-C^{14}			
Ratto n.	1	2	3	4	5	6	7	8
Colesterolo totale mg/100 ml siero	63,4	63,8	43,0	49,6	44,4	41,8	44,5	40,7
— sua attività r.i. totale in c.p.m./100 ml di siero	17.500	717.400	426.700	8.200	28.860	30.800	92.960	40.863
— sua attività r.i. specifica in c.p.m./mg	277	11.240	9.920	165	650	719	2.089	1.004
Quantità totale di siero (0,028 × peso corporeo in g)	9,38	7,70	9,29	7,70	8,59	7,70	7,14	6,58
Colesterolo totale in esso in mg	5,95	4,91	3,99	3,82	3,81	3,22	3,18	2,68
— sua attività r.i. in c.p.m.	1.648	55.188	39.581	631	2.476	2.315	6.643	2.691
Attività r.i. del colesterolo serico totale in % dell'isotopo residuo (tabella II)	0,0050	0,1730	0,1600	0,0040	0,0080	0,0140	0,0420	0,0340
Attività r.i. del colesterolo serico totale in % dell'isotopo somministrato	0,0045	0,1478	0,1090	0,0018	0,0067	0,0064	0,0186	0,0077

TABELLA IV — Colesterolo totale, libero ed esterificato nel fegato. Attività r.i. totale e specifica.

Acido somministrato		Ac. stearico 1-C^{14}				Ac. linoleico 1-C^{14}			
Ratto n.		1	2	3	4	5	6	7	8
Colesterolo totale	Nell'intero fegato in mg	26,20	18,15	32,76	14,70	36,90	21,70	29,00	28,00
	Attività r.i. totale in c.p.m.	22.272	2.194.336	125.110	32.896	31.254	25.680	64.314	91.278
	Attività r.i. specifica in c.p.m./mg	840	120.900	3.819	2.338	847	1.183	2.217	3.260
	Attività r.i. in % dell'isotopo residuo (tabella II)	0,0640	68.830	0,5080	0,1990	0,1040	0,1550	0,4120	1.1550
	Attività r.i. in % dell'isotopo somministrato	0,0330	5,8770	0,3440	0,0930	0,0850	0,0710	0,1790	0,2610
Colesterolo libero	Nell'intero fegato in mg	17,30	15,63	25,56	10,00	16,00	10,20	21,20	20,10
	Attività r.i. totale in c.p.m.	4.184	112.536	10.377	32.840	21.152	25.704	64.236	91.254
	Attività r.i. specifica in c.p.m./mg	242	7.200	405	3.284	1.322	2.520	3.030	4.540
	Attività r.i. in % dell'isotopo residuo (tabella II)	0,0120	0,3530	0,0420	0,1990	0,0710	0,1550	0,4120	1,1550
	Attività r.i. in % dell'isotopo somministrato	0,0110	0,3010	0,0280	0,0930	0,0580	0,0710	0,1790	0,2610
Colesterolo esterificato	Nell'intero fegato in mg	8,90	2,58	7,20	4,70	20,90	11,50	7,80	7,90
	Attività r.i. totale in c.p.m.	18.088	2.081.800	114.733	56	10.102	0,00	78	24
	Attività r.i. specifica in c.p.m./mg	2.014	806.800	1.593	12	483	0,00	10	3
	Attività r.i. in % dell' isotopo residuo (tabella II)	0,0520	6,5300	0,4660	—	0,0330	—	—	—
	Attività r.i. in % dell'isotopo somministrato	0,0220	5,5760	0,3160	—	0,0270	—	—	—

libera ed esterificata. Le quantità di colesterolo totale, presenti nell'intero fegato, oscillano da mg 14,70 a mg 32,76 nel gruppo di animali che ricevette l'acido stearico 1-C^{14} e da mg 21,70 a mg 36,90 nel gruppo che ricevette acido linoleico 1-C^{14}. Una notevole variabilità presentano anche i valori che si riferiscono alle due frazioni; il rapporto colesterolo libero/colesterolo esterificato è, infatti, per i ratti del primo gruppo: 1,94 - 6,06 - 3,55 - 2,13 e per quelli del secondo gruppo: 0,76 - 0,87 - 2,72 - 2,54. Non diversamente si comporta tale rapporto nel gruppo dei ratti di controllo (tabella VII), per cui i valori sono rispettivamente: 1,02 - 0,64 - 1,30 - 1,21. (Da risultati di indagini ancora inedite, ci risulta in effetti che soltanto in ratti normali vecchi si osserva talvolta un rapporto c. lib./c. esterif. inferiore all'unità).

Quando si consideri l'attività r.i. del colesterolo totale o delle due frazioni, si osservano per i diversi ratti, variazioni di notevole importanza, che non seguono l'andamento delle variazioni delle quantità di colesterolo su indicate. Anche in questo caso, come già per l'attività r.i. del colesterolo serico, i valori notevolmente più elevati si osservano per due animali del primo gruppo.

Il maggiore interesse è presentato dai valori dell'attività r.i. totale e specifica che si riferiscono al colesterolo esterificato. Nonostante la variabilità dei dati è evidente la tendenza dei ratti trattati con acido linoleico 1-C^{14} a presentare una minima o nulla quantità di colesterolo marcato nella frazione esterificata. I valori relativi dell'attività specifica sono infatti: per il primo gruppo di ratti: 2.014 - 806.800 - 1.593 - 12 c.p.m./mg e per il secondo gruppo: 483 - 0 - 10 - 3 c.p.m./mg. Anche in questo caso è significativo il fatto che ad eguali quantità di colesterolo esterificato corrispondano attività r.i. totali e specifiche tanto diverse. Evidentemente, in rapporto a tali differenze le percentuali di trasformazione degli acidi marcati in colesterolo, sono notevolmente diverse nei due gruppi.

4) *Attività r.i. del colesterolo dei polmoni.* Nella tabella V si riportano i valori delle quantità di colesterolo separato dai polmoni dei diversi animali e la relativa attività r.i. totale e specifica. In questo caso è possibile osservare come le quantità di colesterolo dei polmoni siano piuttosto basse ed i valori abbastanza omogenei per tutti i ratti dei due gruppi. Essi infatti oscillano da mg 1,32 a 1,65 nel primo gruppo e da mg 1,17 a 1,92 nel secondo gruppo. Una simile omogeneità si riscontra per l'attività r.i. totale e per quella specifica, che si mantengono piuttosto basse (quella specifica varia da 141 a 355 c.p.m./mg nel primo gruppo e da 220 a 295 c.p.m./mg nel secondo gruppo). Le attività r.i. in % dell'isotopo somministrato sono anch'esse relativamente omogenee.

5) *Attività r.i. del colesterolo nel cervello.* Nella stessa tabella V sono riportati i valori delle quantità di colesterolo separato dal cervello dei diversi animali. Esse oscillano da mg 1,09 a 2,28 nel primo gruppo, che rice-

TABELLA V — Colesterolo totale nei polmoni e nel cervello. Sua attività r.i. totale e specifica.

Ac. grasso somministrato		Ac. stearico 1-C^{14}				Ac. linoleico 1-C^{14}			
Ratto n.		1	2	3	4	5	6	7	8
Polmoni	Colesterolo totale nell'intero organo in mg	1,65	1,47	1,66	1,32	1,92	1,30	1,67	1,17
	— sua attività r.i. totale in c.p.m.	293	341	545	256	566	342	367	281
	— sua attività r.i. specifica in c.p.m/mg	200	232	355	141	295	263	220	240
	Attività r.i. in % dell'isotopo residuo	0,0009	0,0011	0,0022	0,0016	0,0019	0,0021	0,0024	0,0036
	Attività r.i. in % dell'isotopo somministrato	0,0008	0,0009	0,0015	0,0007	0,0015	0,0010	0,0010	0,0008
Cervello	Colesterolo totale nell'intero organo in mg	—	1,09	1,68	2,28	2,32	2,20	2,80	2,81
	— sua attività r.i. totale in c.p.m.	—	38	275	663	93	110	336	124
	— sua attività r.i. specifica in c.p.m/mg	—	35	164	291	40	50	120	44
	Attività r.i. in % dell'isotopo residuo	—	0,0001	0,0011	0,0040	0,0003	0,0007	0,0022	0,0016
	Attività r.i. in % dell'isotopo somministrato	—	0,0001	0,0008	0,0019	0,0003	0,0003	0,0009	0,0004

TABELLA VI — Colesterolo totale della carcassa e steroli totali della pelle. Loro attività r.i. totale e specifica.

Ac. grasso somministrato		Ac. stearico 1-C^{14}				Ac. linoleico 1C-^{14}			
Ratto n.		1	2	3	4	5	6	7	8
Carcassa	Colesterolo totale dell'intera carcassa in mg	326,0	300,7	—	246,0	142,0	253,0	284,0	292,0
	— sua attività r.i. totale in c.p.m.	33.450	368.537	—	75.768	104.654	100.694	231.460	130.524
	— sua attività r.i. specifica in c.p.m/mg	102	1.225	—	308	737	398	815	447
	Attività r.i. in % dell'isotopo residuo	0,0970	11,5600	—	0,4580	0,3490	0,6090	1,4820	1,6510
	Attività r.i. in % dell'isotopo somministrato	0,0910	9,8720	—	0,2150	0,2820	0,2790	0,6480	0,3730
Pelle	Steroli totali dell'intera pelle in mg	—	268,0	—	124,0	168,0	112,0	36,4	45,0
	— loro attività r.i. totale in c.p.m.	—	115.776	—	45.312	38.214	32.332	10.109	42.840
	— loro attività r.i. specifica in c.p.m./mg	—	432	—	240	193	237	243	952
	Attività r.i. in % dell'isotopo residuo	—	0,3630	—	0,2740	0,1270	0,1960	0,0650	0,5420
	Attività r.i. in % dell'isotopo somministrato	—	0,3100	—	0,1280	0,1030	0,0900	0,0280	0,1220

TABELLA VII — Quantità di colesterolo nei singoli organi esaminati.

Ac. grasso somministrato		Ac. stearico 1-C^{14}				Ac. linoleico 1-C^{14}							
Ratto n.		1	2	3	4	5	6	7	8	a	b	c	d
Siero: colesterolo totale		5,95	4,91	3,99	3,82	3,81	3,22	3,18	2,68	4,7	4,6	3,4	3,6
Fegato	Colesterolo totale	26,20	18,15	32,76	14,70	36,90	21,70	29,00	28,00	36,8	27,5	35,4	27,4
	Colesterolo libero	17,30	15,63	25,56	10,00	16,00	10,20	21,20	20,10	18,60	10,70	20,00	15,00
	Colesterolo esterificato	8,90	2,58	7,20	4,70	20,90	11,50	7,80	7,90	18,20	16,80	15,40	12,40
Polmoni: colesterolo totale		1,65	1,47	1,66	1,32	1,92	1,30	1,67	1,17	3,04	2,46	1,48	2,62
Cervello: colesterolo totale		—	1,09	1,68	2,28	2,32	2,20	2,80	2,81	—	—	1,04	1,28
Carcassa: colesterolo totale		326,0	300,7	—	246,0	142,0	253,0	284,0	292,0	385,6	227,2	258,0	290,0
Pelle: steroli totali		—	268,0	—	124,0	168,0	112,0	36,4	45,0	—	—	97,2	98,0

TABELLA VIII — Attività r.i. specifica del colesterolo nei vari organi.

Ac. grasso somministrato		Ac. stearico 1-C^{14}				Ac. linoleico 1-C^{14}			
Ratto n.		1	2	3	4	5	6	7	8
Attività dell'isotopo somministrato		$3{,}6810 \cdot 10^7$	$3{,}7330 \cdot 10^7$	$3{,}6350 \cdot 10^7$	$3{,}5355 \cdot 10^7$	$3{,}7073 \cdot 10^7$	$3{,}6020 \cdot 10^7$	$3{,}5727 \cdot 10^7$	$3{,}4981 \cdot 10^7$
Attività r.i della CO_2, feci e dell'urina delle 24h in c.p.m.		$2{,}3854 \cdot 10^6$	$5{,}4505 \cdot 10^6$	$11{,}7188 \cdot 10^6$	$18{,}9709 \cdot 10^6$	$7{,}1189 \cdot 10^6$	$19{,}4899 \cdot 10^6$	$20{,}1050 \cdot 10^6$	$27{,}0760 \cdot 10^6$
Attività r.i residua dopo 24h		$3{,}4425 \cdot 10^7$	$3{,}1879 \cdot 10^7$	$2{,}4586 \cdot 10^7$	$1{,}6550 \cdot 10^7$	$2{,}9954 \cdot 10^7$	$1{,}6530 \cdot 10^7$	$1{,}5622 \cdot 10^7$	$0{,}7905 \cdot 10^7$
Attività r.i. specifica in c.p.m/mg	Colesterolo totale serico	277	11.240	9.920	165	650	719	2.089	1.004
	Colesterolo Epatico — totale	840	120.900	3.819	2.338	847	1.183	2.217	3.260
	Colesterolo Epatico — libero	242	7.200	405	3.284	1.322	2.520	3.030	4.540
	Colesterolo Epatico — esterificato	2.014	806.800	1.593	12	483	—	10	3
	Colesterolo Totale — polmoni	200	232	355	141	295	263	220	240
	Colesterolo Totale — cervello	—	35	164	291	40	50	120	44
	Colesterolo Totale — carcassa	102	1.225	—	308	737	398	815	447
	Steroli totali pelle	—	432	—	240	193	237	243	952

vette acido stearico 1-C^{14}, e da 2,20 a 2,81 in quelli che ricevettero acido linoleico 1-C^{14}.

Molto basse e variabili appaiono le attività r.i. totale e specifica del colesterolo. Questa oscilla da 35 a 291 c.p.m./mg nel primo gruppo e da 40 a 120 c.p.m./mg nel secondo gruppo.

6) *Attività r.i. del colesterolo della carcassa.* Nella tabella VI si riportano i valori del colesterolo totale isolato dalla carcassa che, come è stato detto, è data da quel che resta dell'animale dopo averlo dissanguato ed averne allontanato fegato, polmoni, cervello e pelle.

Le quantità di colesterolo isolato sono piuttosto notevoli: oscillano da 246 a 532 mg nel primo gruppo di animali, e da 142 a 292 mg nel secondo gruppo (non diverse dalle quantità che si osservano per gli animali di controllo).

Molto più variabile appare l'attività r.i. totale e specifica, specialmente negli animali del primo gruppo; la specifica varia da 102 a 1225 c.p.m./mg nel primo gruppo; nel secondo gruppo i valori oscillano da 398 a 815 c.p.m./mg.

Le percentuali di attività r.i. del colesterolo marcato derivante dagli acidi grassi marcati e che dopo 24 ore si trova nella carcassa, mostrano ancora una volta l'estrema variabilità biologica tra i diversi animali.

7) *Attività r.i. degli steroli totali della pelle.* Nella tabella VI si riportano i valori degli steroli precipitabili con digitonina, presenti nella pelle e cioè steroli a reazione rapida (dati come 7-deidrocolesterolo) e steroli a reazione lenta (dati come colesterolo).

È possibile, dai valori osservati, rilevare come le quantità di steroli separati siano piuttosto variabili da un individuo all'altro, e come variabile sia la loro attività r.i. totale e specifica. Quest'ultima va da 240 a 432 c.p.m./mg nel primo gruppo e da 193 a 952 c.p.m./mg nel secondo gruppo.

Conclusioni.

A quanto ci risulta dalla vasta letteratura che è stato possibile consultare, nessuna delle numerose indagini che tendono a mettere in rapporto il colesterolo serico ed epatico con i grassi ed in particolare con la natura degli acidi grassi in essi presenti, è stata eseguita con l'intendimento e nelle condizioni sperimentali da noi adottate. Soltanto Mead e Fillerup [101], studiando il trasporto degli acidi grassi nel sangue durante il periodo di post-assorbimento (da mezz'ora a 24 ore) in seguito alla somministrazione orale di vari esteri, tra cui il metil-stearato ed il metil-linoleato, entrambi marcati nel carbossile con C^{14} e sciolti in olio di granturco, hanno presentato alcuni valori della frazione libera del colesterolo marcato nel sangue. L'esame di tali valori che si riferiscono a 2 o 3 animali, oltre a mettere in evidenza una grande variabilità biologica che non permette, dato l'esiguo numero di ricer-

TABELLA IX — % di attività r.i. nel colesterolo dei singoli organi in rapporto all'isotopo somministrato.

Ac. grasso somministrato	Ac. stearico 1-C^{14}				Ac. linoleico 1-C^{14}			
Ratto n.	1	2	3	4	5	6	7	8
Attività r.i. somministrata in c.p.m.	$3{,}6810.10^7$	$3{,}7330\cdot10^7$	$3{,}6305\cdot10^7$	$3{,}5255\cdot10^7$	$3{,}7073\cdot10^7$	$3{,}6020\cdot10^7$	$3{,}5727\cdot10^7$	$3{,}4981\cdot10^7$
Attività r.i. nella CO_2, feci ed urina in c.p.m.	$2{,}3854\cdot10^6$	$5{,}4505\cdot10^6$	$11{,}7188.10^6$	$18{,}9709.10^6$	$7{,}1189\cdot10^6$	$19{,}4899.10^6$	$20{,}1050.10^6$	$27{,}0760.10^6$
Attività r.i. residua in c.p.m.	$3{,}4424\cdot10^7$	$3{,}1879\cdot10^7$	$2{,}4586.10^7$	$1{,}6550\cdot10^7$	$2{,}9954\cdot10^7$	$1{,}6530\cdot10^7$	$1{,}5622\cdot10^7$	$0{,}7905\cdot10^7$
% attività r.i. colesterolo serico	0,0045	0,1478	0,1090	0,0018	0,0067	0,0064	0,0186	0,0077
% attività r.i. colesterolo totale epatico	0,0330	5,8770	0,3440	0,0930	0,0850	0,0710	0,1790	0,2610
% attività r.i. colesterolo polmone	0,0008	0,0009	0,0015	0,0007	0,0015	0,0010	0,0010	0,0008
% attività r.i. colesterolo cervello	—	0,0001	0,0008	0,0019	0,0003	0,0003	0,0009	0,0004
% attività r.i. colesterolo carcassa	0,0910	9,8720	—	0,2150	0,2820	0,2790	0,6480	0,3730
% attività r.i. steroli totali della pelle	—	0,3100	—	0,1280	0,1030	0,0900	0,0280	0,1220
% totale	—	16,2078	—	0,4404	0,4785	0,4677	0,8755	0,7649

che, di trarre delle nette conclusioni, indica che l'attività specifica del colesterolo libero in qualche caso (non in tutti) è maggiore nei ratti ai quali è stato somministrato il metil-linoleato.

Non si può fare un confronto con i risultati delle nostre esperienze poichè, data l'esigua quantità di sangue ed il metodo diverso di determinazione del colesterolo da noi adottato, non è stato possibile distinguere il colesterolo nelle due frazioni libera ed esterificata.

I risultati delle nostre indagini eseguite somministrando a due gruppi di ratti Wistar, ognuno costituito di 4 maschi adulti, dopo 24 ore di digiuno, acido stearico 1-C^{14} o acido linoleico 1-C^{14}, ci hanno permesso di stabilire la distribuzione dopo 24 ore nel siero sanguigno e nei vari organi degli animali, del colesterolo totale e di quello marcato, che ha come precursori gli acidi grassi marcati somministrati.

La distribuzione del colesterolo nei vari organi è riportata sinteticamente nella tabella VII. Essa permette di rilevare la variabilità dei valori già nell'ambito di ogni gruppo, variabilità molto cospicua in alcuni casi (ad esempio fegato, carcassa e pelle).

Nella tabella VIII si riporta l'attività specifica del colesterolo presente nei singoli organi. È possibile mettere in evidenza che la maggiore attività specifica, indice di una maggiore sintesi, è presentata dal colesterolo epatico e da quello serico. La grande variabilità biologica presentata dagli animali nell'ambito di ogni gruppo (anche se appartenenti allo stesso ceppo ed alla stessa nidiata) non permette di accertare differenze evidenti tra i due gruppi, che possano riferirsi alla diversa natura dell'acido grasso somministrato, pur osservando che i valori notevolmente più elevati dell'attività specifica tanto del colesterolo serico totale quanto di quello epatico, sono presentati da due animali del gruppo trattato con acido stearico 1-C^{14}. Tuttavia è possibile rilevare che i valori che si riferiscono all'attività specifica del colesterolo epatico esterificato, presentano un particolare comportamento: essi sono, infatti, minimi per gli animali che ricevettero acido linoleico 1-C^{14} (0 - 3 - 10 - 483 c.p.m./mg) e tendono ad essere notevolmente più elevati per gli animali che ricevettero acido stearico 1-C^{14} (12 - 1593 - 2014 - 806.800 c.p.m./mg).

Ciò indicherebbe, a 24 ore dalla somministrazione dell'acido grasso marcato, una diversa distribuzione del colesterolo marcato fra le due frazioni libera ed esterificata, che potrebbe mettersi in rapporto con la diversa natura dell'acido grasso somministrato.

Esperienze sono in corso, che serviranno a confermare e chiarire questo comportamento.

Riassunto. — Gli AA., somministrando a due gruppi di 4 ratti maschi adulti Wistar, acido stearico 1-C^{14} o acido linoleico 1-C^{14}, hanno osservato che questi due acidi sono precursori del colesterolo marcato, che si ritrova variamente distribuito nell'organismo. Le maggiori attività specifica e totale sono presentate nei due gruppi dal colesterolo serico ed epatico. La grande variabilità biologica presentata dagli animali nell'ambito di

ogni gruppo, non permette di accertare differenze evidenti tra i due gruppi, che siano riferibili alla diversa natura dell'acido grasso somministrato. Fanno eccezione i valori dell'attività totale e di quella specifica del colesterolo epatico esterificato; essi sono, infatti, minimi per gli animali trattati con l'acido linoleico 1-C^{14} e si differenziano nettamente da quelli degli animali trattati con l'acido stearico 1-C^{14}.

Summary. — The AA. feeding 2 groups of 4 adult male Wistar rats with stearic acid 1-C^{14} or linoleic acid 1-C^{14}, have observed that these 2 acids are precursors of labeled cholesterol, which can be detected differently distribuited in the organism of the animals.

The high biological variability which was observed in both groups of animals, does not permit to assure remarkable differences between the 2 groups which can be accounted for the different composition of the fatty acids administrated.

An exception are the values of the total and specific activities of the liver cholesterol ester; in fact, they are very low for the animals treated with linoleic acid 1-C^{14}, and are clearly different from those of the animals administered stearic acid 1-C^{14}.

BIBLIOGRAFIA

[1] Keys A., Vivanco F., Miñon J. L. R., Keys M. H., Mendoza H. C. — Metabolism, Clin. and Exptl., **3** (1954), 195.
[2] Keys A., Fidanza F., Scardi V., Bergami G., Keys M. H., Di Lorenzo F. — Arch. Intern. Med., **93** (1954), 328.
[3] Keys A., Fidanza F., Keys M. H. — Voeding, **16** (1955), 492.
[4] Keys A., Anderson J. T., Fidanza F., Keys M. H., Swahn B. — Clin. Chem., **1** (1955), 34.
[5] Keys A., Kimura N., Bronte-Stewart B., Larsen N., Keys M. H. — Ann. Internal. Med., **48** (1958), 83.
[6] Van Oye E., Charles P. — Ann. Soc. Belge med. trop., **32**, (1952), 297.
[7] Walker A. R. P., Arvidsson V. B. — J. Clin. Invest., **33** (1954), 1358.
[8] Grand F. — Revista Esp. de Card., **11** (1957), 310.
[9] Nakagami Y. — Nippon Seirigaku Zavshi, **19** (1957), 453.
[10] Schwarz C. J., Day A. J., Peters J. A., Casley-Smith J. R. — Australian J. Exptl. Biol. Med. Sci., **35** (1957), 449.
[11] Scrimshow N. S., Trulson M., Tejada C., Hegster D. M., Stare F. J. — Circulation, **15** (1957), 805.
[12] De Wolfe M. S., White H. M. — Australian Ann. Med., **7** (1958), 47.
[13] Schwarz C. J., Casley-Smith J. R. — Med. J. Australia (1958) II, 84.
[14] Politzen W. M., Anderson I. — S. African J. Med. Sci., **22** (1957), 23.
[15] Gopalan G., Ramanathan K. S. — Indian J. Med. Research, **45** (1957), 593.
[16] Shaper A. G., Jones K. W. — Lancet, 1959, II, 534.
[17] Mayer G. A., Connell W. F., De Wolfe M. S., Beveridge J. M. R. — Am. J. Clin. Nutrition, **2** (1954), 316.
[18] Roen P. B. — Geriatrics, **11** (1956), 200.
[19] Keys A., Kimura N., Kusukawa A., Yoshitomi M. — Am. J. Clin. Nutrition, **5** (1957), 245.
[20] Hardinge M. G., Stare F. J. — J. Clin. Nutrition, **2** (1954), 83.
[21] Brozek J., Buzina R., Mikic F. — Am. J. Clin. Nutrition, **5** (1957), 279.
[22] Groen J., Tioing B. K., Kamminga E., Willebrands A. F. — Voeding, **13** (1952), 556.
[23] Groen J. J. — Proc. Intern. Conf. Biochem. Problems of Lipids, Oxford 1957. 147.

[24] Malmros H., Wigand G. — Min. Med., **38** (1955), 864.
[25] Bronte-Stewart B., Antonis A., Eales L., Brock J. F. — Lancet, **270** (1956), 521.
[26] Beveridge J. M. R., Connell W. F., Mayer G. A. — Canad. J. Biochem. Physiol., **34** (1956), 441.
[27] Ahrens E. H., Hirsch J., Insull W., Tsaltas T. T., Blomstrand R., Peterson M. L. — Lancet, **272** (1957), 943.
[28] Gordon H., Lewis B. — Nature, **180** (1957), 923.
[29] Armstrong W. D., Vaun Pilsun J., Keys A., Grande F., Anderson J. T., Tobian L. — Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., **96** (1957), 302.
[30] Keys A., Anderson J. T., Grande F. — Lancet, **1** (1957), 787.
[31] Schettler G., Eggstein M. — Deut. Med. Wochschr., **83** (1958), 702-709-750.
[32] Rhoads D. V., Barker N. W. — Proc. Staff. Meeting Mayo Clinic., **34** (1959), 225.
[33] Boyer P. A., Lowe J. T., Gardier R. W., Ralston J. D. — J. Am. Med. Assoc., **170** (1959), 257.
[34] Keys A., Anderson J. T., Grande F. — Circulation, **19** (1959), 201.
[35] Kinsell L. W., Michaels G. D., Partridge J. W., Boling L. A., Balch H. E., Cochrande G. C. — J. Clin. Nutrition, **1** (1953), 224.
[36] Cochrane G. C., Michaels G. D., Kinsell L. W. — J. Clin. Nutrition, **1** (1953), 295.
[36 bis] Kinsell L. W. — Modern Nutrition, **7**, n° 9 (1954), 6-8.
[37] Ahrens E. H., Blankenhorn D. H., Tsaltas T. T. — Proc. Soc. Expti. Biol. Med., **86** (1954), 872.
[38] Beveridge J. M. R., Connell W. F., Mayer G. — Circulation, **10** (1954), 593.
[39] Malmros H., Wigand G. — Bull. Schweiz. Akad. Med. Wiss., **13** (1957), 315.
[40] Malmros H. — Proc. Intern. Conf. Biochem. Problems of Lipids. Oxford 1957, 150.
[41] Unglaub W. G., Hnter F. M. — Am. J. Med. Sci., **233** (1957), 90.
[42] Engelberg H. — J. Chronic Diseases, **6** (1957), 229.
[43] Linko E. — Acta Med. Scand., **159** (1957), 475.
[44] Gordon H., Brock J. F. — South African Med. J., **32** (1958), 397.
[45] Kieglow A. F. — J. Am. Geriatr. Soc., **6** (1958), 134.
[46] Grande F., Anderson J. F., Keys A. — Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., **98** (1958), 436.
[47] Wolff R., Herbeuval R., Cuny G., Brignon J. G., Gilgenkrantz J., Ulrich P. — Presse med., **66** (1958), 1706.
[48] Hashim S. A., Clancy R. E., Hegsted D. M., Stare F. J. — Am. J. Clin. Nutrition, **7** (1959), 30.
[49] Horlick L. — Lab. Invest., **8** (1959), 723.
[50] Perkins R., Wright I. S., Gatje B. W. — J. Am. Med. Assoc., **169** (1959), 1731.
[51] Anderson J. T., Keys A., Grande F. — J. Nutrition, **62** (1957), 421.
[52] Beveridge J. M. R., Connell W. F., Mayer G. A. — Canad. J. Biochem. Physiol., **35** (1957), 257.
[53] Beveridge J. M. R., Connell W. F., Mayer G. A. — Federation Proc., **16** (1957), 11.
[54] Beveridge J. M. R., Connell W. F., Mayer C. A., Haust H. L. — Canad. J. Biochem. Physiol., **36** (1958), 825.
[55] Portmann O. W., Hegsted M., Stare F. J., Bruno D., Murphy R., Sinisterra L. — J. Exptl. Med., **104** (1956), 817.
[56] Portmann O. W., Sinisterra L. — J. Exptl. Med., **106** (1957), 727.
[57] Popjan G. — Biochem. J., **40** (1946), 608.
[58] Kritchevsky D., Moyer A. W., Tesar W. C., Logan J. B., Brown R. A., Davies M. C., Cox H. R. — Am. J. Physiol., **178** (1954), 30.

[59] Kritchevsky D., Moyer A. W., Logan J. B., McCandless R. F. J. — Arch. Biochem. Biophys., **59** (1955), 526.
[60] Kritchevsky D., Moyer A. W., Tesar W. C., McCandless R. F. J., Logan J. B., Brown R. A., Englert M. E. — Am. J. Physiol., **185** (1956), 279.
[61] Putignano T. — Boll. Soc. Ital. Biol. Sper., **28** (1952), 1154.
[62] Steiner A., Varsos A., Samuel P. — Circulation Research, **7** (1959), 448.
[63] Rona G., Chappel C. I., Gandry R. — Can. J. Biochem. and Physiol., **37** (1959), 479.
[64] Malmros H., Wigand G. — Lancet, 1959-II, 749.
[65] Tsai S. Y., Futch E. D., Kobayashi M., May L. G., Gregory R. L. — Texas Repots. Biol. Med., **12** (1954), 423.
[66] Jacobson N. L., Zaletel J. H., Allen R. S. — J. Dairy Sci., **36** (1953), 832.
[67] Petersen D. W., Shneour E. A., Peck N. F., Gaffey H. W. — J. Nutrition, **50** (1953), 191.
[68] Jones R. J., Reiss O. K., Huffman S. — Proc. Soc. Expti. Biol Med., **93** (1956), 88.
[69] Dam H., Kristensen G., Nilson G. F., Sondergaad E. — Acta Physiol. Scand., **45** (1959), 31.
[70] Wood J. D., Biely J. — Can. J. Biochem. and Physiol., **38** (1960), 19.
[71] Wood J. D., Biely J. — Nature, **185**, (1960), 473.
[72] Zeller J. H., Stevenson J. W. — Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., **95** (1957), 282.
[73] Swell L., Flick D. F. — Am. J. Physiol., **174** (1953), 51.
[74] Swell L., Flick D. F., Field H. Jr., Treadwell C. R. — Am. J. Physiol., **180** (1955), 124.
[75] Alfin-Slater R. B., Aftergood L., Wells A. F., Deuel H. J. Jr. — Arch. Biochem. Biophys., **52** (1954), 180.
[76] Deuel H. J. Jr., Alfin-Slater R. B., Wells A. F., Kryder G. D., Aftergood L. — J. Nutrition, **55** (1955), 337.
[77] Aftergood L., Deuel H. J. Jr., Alfin-Slater R. B. — J. Nutrition, **62** (1957), 129.
[78] Seskind C. R., Schroeder M. T., Rasmussen R., Wissler R. W. — Federation Proc., **16** (1957), 371.
[79] Hegsted D. M., Golsis A., Stare F. J. — J. Nutrition, **63** (1957), 377.
[80] Hegsted D. M., Golsis A., Stare F. J., Worcester J. — Am. J. Clin. Nutrition, **7** (1959), 5.
[81] Okey R., Lyman M. M., Knapp E., Lewis B., Luna M. — J. Nutrition, **61** (1957), 523.
[82] Avigan J., Steinberg D. — Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., **97** (1958), 814.
[83] Klein P. D. — Arch. Biochem. Biophys., **76** (1958), 56.
[84] Colemann J., Beveridge J. M. R. — Nature, **184** (1959), 1041.
[85] Seskind C. R., Schroeder M. T., Rasmussen R. A., Wissler R. W. — Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., **100** (1959), 631.
[86] Okey R., Lyman M. M., Harris A. G., Einset B., Hain W. — Metabolism, **8** (1959), 241.
[87] Hange J. G., Nicolaysen R. — Acta Physiol. Scand., **45** (1959), 26.
[88] Boyd G. S. — Biochem. J., **55** (1953), 892.
[89] Okey R., Stone M. M. — J. Am. Dietet. Assoc., **32** (1956), 807.
[90] Schön H., Kröber E. L. — Naturwissenschaften, **44** (1957), 43.
[91] Wood J. D., Migicovsky B. B. — Canadian J. Biochem. and Physiol., **36** (1958), 433.
[92] Mukhenje S., Alfin-Slater R. B. — Arch. Bioch. Biophys., **73** (1958), 359.
[93] Merrill J. M. — Circulation Research, **7** (1959), 709.

[94] Linazasoro J. M., Hill R., Chevallier F., Chaikoff J. L. — J. Exptl. Med., **107** (1958), 813.
[95] Skipper H., Bryan C., White L., Hutchison O. — J. Biol. Chem., **173** (1948), 371.
[96] Warder R. B. — Amer. Ch. Journal, **3**, n° 1 e Chem. News, **43**, 228.
[97] Schoenheimer R., Sperry W. M. — J. Biol. Chem., **106** (1934), 745.
[98] Moore P. R., Bauman C. A. — J. Biol. Chem., **195** (1952), 615.
[99] Paoletti R. — *Gli isotopi radioattivi nella ricerca biologica.* U. Hoepli, Milano, 1959, p. 295-296.
[100] Bianchi P. G. — *Gli animali da laboratorio.* Vallardi, Milano, 1953, p. 229-230.
[101] Mead J. F., Fillerup D. L. — J. Biol. Chem., **227** (1957), 1009.

L' erboristeria attraverso i tempi.

Memoria del socio ordinario **Giuseppe Catalano**

presentata nell'adunanza del dì 6 febbraio 1960 per la inserzione nel volume in corso degli Atti

Riassunto. — I progressi raggiunti nel nostro tempo anche nel campo della produzione dei prodotti terapeutici non hanno attenuato l'interesse per quelli offerti tradizionalmente dalle piante; chè anzi l'Erboristeria si è sempre meglio perfezionata e si afferma ancor oggi come un'arte ed un commercio d'interesse sociale, ausiliari della Medicina.

L'A. ne traccia la storia, procedendo a ritroso, a partire dall'attuale fiorente commercio delle erbe salutari, a carattere quasi artigiano, alle fumose botteghe degli Speziali e degli Aromatari dei secoli passati, agli spacciatori di erbe adatte ai sortilegi del Medioevo, fino alla sapienza erboristica di Dioscoride, raccolta nei cinque libri della sua Materia medica, nella quale, pur attraverso errori e presunzioni, si delinea per la prima volta l'idea della necessità della conoscenza dei medicinali su basi sperimentali.

Procedendo ancora dietro, attraverso i Rhizotomisti ed i Zootomisti, fino alla medicina esercitata dagli antichi Patriarchi che agivano per intuito o ispirazione mistica, si giunge all'uso delle piante medicinali governato soltanto dalla tradizione orale, durante i millenni della preistoria; e la tradizione non è che l'espressione astratta, e quindi un ragguardevole stadio dell'evoluzione cui pervenne il ricordo degli atti istintivi esercitati dai più lontani progenitori dell'umanità vissuti nelle foreste, sotto l'assillo delle medesime necessità vitali.

Summary. — The progress obtained to-day into the area-production of therapeutic products also, have not attenuated interest for those ones offered traditionally from the plants; as the Herboristery is become more and more perfect and also now she proves herself as an art and commerce of social interest, helpers of Medicine.

The A. draws the story, proceeding backwards, beginning from real and prosperous commerce of medicinal herbs with almost artisan characteristic, to smoky druggist's and Aromatist's shops during last centuries to sellers of herbs fit for sorceries in Middle-Age, until herboristic knowledge of Dioscoride, collected in five books of his « Materia Medica » in wich it is delineated the first time, also by mistake and with presumption, the idea of necessity of medicines' knowledge founded on experimental bases.

Till proceeding backwards, through Rhizotomists and Zootomists until the Medicine practised by ancient Patriarches who acted intuitively or by mistic inspiration, we arrive to the use of medicinal plants, use only governed by oral tradition, during centuries of Prehistory; and tradition is not but abstract expression; from that a considerable stadium of evolution to whom the remembrance of instinctive acts practiced by the most remote ancestors of Mankind lived into the forest, under painful thought of some vital mecessities, arrived.

Una struttura unitaria in diverse famiglie di spazi funzionali. Teoremi di compattezza e di chiusura

Nota del prof. **Emilio Gagliardo** *presentata dal socio* **C. Miranda**

(Adunanza del dì 4 giugno 1960)

Siano A, B due spazi di Banach contenuti (algebricamente e topologicamente) in uno stesso spazio vettoriale topologico (separato) S, (in particolare $A \subset B = S$); si può allora considerare il più piccolo spazio di Banach che contiene A e B, spazio che indicheremo con $\Sigma(A, B)$ (ed è dato da $(A \times B)/Z$ dove $Z = \{(u, -u) | u \in A \cap B\}$).

Costruiamo ora una particolare famiglia di spazi di Banach contenuti in $\Sigma(A,B)$ e contenenti $A \cap B$ nel modo seguente: Sia $u \in \Sigma(A,B)$. Consideriamo nel piano (x, y) l'insieme convesso, contenuto nel primo quadrante, dei punti (x, y) tali che esistano $v \in A$, $w \in B$, con $v + w = u$, $|| v ||_A \leqslant x$, $|| w ||_B \leqslant y$, e indichiamo con $L(u)$ la sua frontiera privata delle (eventuali) porzioni situate sulle semirette positive degli assi. Fissato $0 \leqslant \vartheta \leqslant 1$ scriveremo:

$$u \in (A,B)_\vartheta \qquad \text{se risulta:} \quad \sup_{(x,y) \in L(u)} x^{1-\vartheta} y^{\vartheta} < +\infty$$

assumendo come norma di u questa valutazione, $(A,B)_\vartheta$ risulta uno spazio di Banach contenuto in $\Sigma(A,B)$ e contenente $A \cap B$.

Per $\vartheta = 0,1$ si ha: $A \subset (A,B)_0$, $B \subset (A,B)_1$. Se A è riflessivo $A = (A,B)_0$; se B è riflessivo $B = (A,B)_1$.

Se $A \subset B$ si ha: $A \subset (A,B)_0 \subset (A,B)_\vartheta \subset (A,B)_\eta \subset (A,B)_1 = B$, $(0 \leqslant \vartheta \leqslant \eta \leqslant 1)$.

Diremo che uno spazio di Banach C è contiguo allo spazio $(A,B)_\vartheta$ se per ogni $\varepsilon >$ si ha:

$$(A,B)_{\vartheta-\varepsilon} \cap (A,B)_{\vartheta+\varepsilon} \subset C \subset \Sigma\left((A,B)_{\vartheta-\varepsilon}\ ,\ (A,B)_{\vartheta+\varepsilon}\right) \qquad [1]$$

dove si intenda $(A,B)_{-\varepsilon} \equiv (A,B)_0$, $(A,B)_{1+\varepsilon} \equiv (A,B)_1$.

In particolare se $A \subset B$ queste condizioni diventano:

$$(A,B)_{\vartheta-\varepsilon} \subset C \subset (A,B)_{\vartheta+\varepsilon}\ .$$

---

[1]) Ogni spazio $(A,B)_\vartheta$ risulta contiguo a sè stesso.

Sussistono i seguenti teoremi di compattezza e di chiusura:

I — *Sia* T *una trasformazione lineare di* $\Sigma(A,B)$, *o di* S, *in uno spazio di Banach* D. *La restrizione di* T *ad* A *sia compatta e la restrizione di* T *a* B *sia limitata. Allora la restrizione di* T *ad (uno spazio* $(A,B)_\vartheta$ *con* $\vartheta < 1$, *o più generalmente la restrizione di* T *ad) uno spazio* C *contiguo ad uno spazio* $(A,B)_\vartheta$ *con* $\vartheta < 1$, *è compatta.*

II — *Sia* T *una trasformazione lineare di* D *in* $A \cap B$ *che considerata come trasformazione di* D *in* A *risulti limitata e come trasformazione di* D *in* B *risulti compatta. Allora* T *come trasformazione di* D *in uno spazio* C *contiguo ad uno spazio* $(A,B)_\vartheta$ *con* $\vartheta > 0$ *risulta compatta.*

III — *Sia* $\{u_n\}$ *una successione di* $A \cap B$ *limitata in* A *e convergente nel senso di* B *verso* $u_0 \in B$. *Si ha allora per ogni* ϑ *e per ogni spazio* C *contiguo ad* $(A,B)_\vartheta$:

$$u_0 \in (A,B) \quad , \quad u_0 \in C \quad , \quad \| u_0 \|_{(A,B)_\vartheta} \leqslant \sup_n \left(\| u_n \|_A^{1-\vartheta} \| u_n \|_B^{\vartheta} \right) \qquad [2]$$

e quindi anche $\lim u_n = u_0$ *nel senso di ogni spazio* C *contiguo ad uno spazio* $(A,B)_\vartheta$ *con* $\vartheta > 0$.

Indichiamo con K uno spazio vettoriale topologico (separato) localmente convesso contenente lo spazio di Banach A. *Sia* $\{u_\alpha\}$ una successione (generalizzata) limitata in A e convergente nel senso della topologia di K verso $u_0 \in K$. Indicheremo con $[A,K]_0$, e diremo completamento di A relativo a K, lo spazio di Banach costituito dagli elementi u_0 del tipo ora considerato, muniti della norma:

$$\| u_0 \|_{[A,\,K]_0} = \inf_{\{u_\alpha\}} \sup_\alpha \| u_\alpha \|_A \quad , \quad \left(u_\alpha \to u_0 \text{ in } K \right). \qquad [3]$$

Se $[A,K]_0 = A$ diremo che A è completo relativamente a K. Ad esempio $[A,K]_0$ è completo relativamente a K.

Diremo assolutamente completo uno spazio A completo relativamente ad ogni K. Sussiste a tale proposito il seguente teorema:

IV — *Condizione necessaria e sufficiente perchè uno spazio di Banach* A *sia assolutamente completo è che* A *sia riflessivo.*

Non è dunque possibile immergere isometricamente uno spazio di Banach non assolutamente completo in uno assolutamente completo.

Dai teoremi precedenti si deducono immediatamente teoremi di compat-

---

[2]) e ciò permette immediatamente di maggiorare anche la norma di u_0 in C.

[3]) Se in particolare K è uno spazio di Banach $[A,K]_0 = (A,K)_0$.

tezza e di chiusura in diverse classi di funzioni tenendo conto, ad esempio, dei seguenti teoremi:

V — *Sia* $A=L_p(\Omega)$, $B=L_q(\Omega)$, (Ω *insieme misurabile di* R^n). *Lo spazio* $L_r(\Omega)$ *con* r *compreso tra* p *e* q *è contiguo allo spazio* $(A,B)_\vartheta$ *dove* ϑ *è tale che* $\frac{1}{r}=(1-\vartheta)\frac{1}{p}+\vartheta\frac{1}{q}$.

VI — *Siano* A,B *rispettivamente gli spazi di S.L. Sobolev* $W_2^r(R^n)$, $W_2^s(R^n)$ (*generalizzati con* r, s *reali anche negativi*). *Lo spazio* $W_2^t(R^n)$ *con* t *compreso tra* r *e* s *è contiguo allo spazio* $(A,B)_\vartheta$ *dove* ϑ *è tale che* $t=(1-\vartheta)r+\vartheta s$.

VII — *Sia* $A=C^1(R^n)$, K *lo spazio delle distribuzioni; allora* $[A,K]_\vartheta$ *è lo spazio delle funzioni limitate e lipschitziane.*

VIII — *Sia* $A=W_1^1(R^n)$, K *lo spazio delle distribuzioni; allora* $[A,K]_\vartheta$ *è lo spazio delle funzioni sommabili generalmente a variazione limitata.*

Nei teoremi di questa Nota si inquadrano ad esempio noti teoremi di compattezza e di chiusura di F. Rellich (Nach. Ges. Wiss. Göttingen (1930)), C. B. Morrey (Duke Math. J. (1940), V. I. Kondrashov (Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. (1938), (1945)), F. Cafiero (Rend. Acc. Naz. Lincei (1950)), L. Nirenberg (Comm. Pure Appl. Math. (1955)), S. Agmon (Annali Sc. Norm. Sup. Pisa (1959)).

Le dimostrazioni saranno pubblicate su « Ricerche di Matematica ».

Sunto. — Siano A,B spazi di Banach. Proprietà di convergenza, compattezza, limitatezza, appartenenza, riferite agli spazi A,B, si ripercuotono in fatti analoghi relativi ad una famiglia di spazi di Banach costruita a partire da A,B. Si deducono teoremi di compattezza e teoremi di chiusura per certe classi di funzioni che interessano l'Analisi.

Summary. — Let A,B be Banach spaces. Some properties in A,B, as to be convergent, compact, bounded, and to belong, (for instance, for a sequence in $A\cap B$, to be bounded in A and convergent in B), are shown to imply analogous properties with respect to a family of Banach spaces constructed by means of the structural notions of the Banac spaces A, B. Some compactness and closure theorems for classes of functions interesting in the Analysis are derived.

Misura della costante di equilibrio dello Ione I_2Cl^- con un metodo spettrofotometrico

Nota del dottor **Giorgio Daniele**
presentata dal socio corrispondente **Rodolfo Alessandro Nicolaus**

(Adunanza del dì 4 giugno 1960)

La formazione dell'ione I_2Cl^- è stata ammessa da diversi AA. per spiegare le variazioni di solubilità dello iodio nelle soluzioni acquose di cloruri alcalini. Le stesse misure di solubilità sono state utilizzate per calcolare la costante di equilibrio della reazione di formazione di questo ione.

Ammettendo inizialmente trascurabile la variazione di concentrazione del cloruro e l'effetto salino, i diversi AA. calcolano, ad ogni concentrazione del sale, un valore approssimato di K; estrapolando a diluizione infinita, ricavano il valore della costante di equilibrio. In questo modo J. S. Carter e C. R. Hoskins [1, 2] ottengono 1,48 $(m/l)^{-1}$. Altri AA. utilizzano il valore ricavato da una prima estrapolazione per calcolare la costante dell'effetto salino e quindi, dal valor medio di essa, le concentrazioni dello iodio libero e complessato da introdurre nell'espressione della costante di equilibrio alle diverse concentrazioni del cloruro. Con questo metodo A. V. Kiss e A. Urmánczy [3] ottengono 1,48 ± 0,11 $(m/l)^{-1}$ e H. M. Dawson e E. Spivey [4] 1,58 $(m/l)^{-1}$. V. K. Lamer e M. H. Lewinshon [5] esaminato il sistema a forza ionica costante e concludono ammettendo che l'unico polialogenuro formato è $KClI_2$. I. M. Korenmann [6] calcola invece un valore più elevato, 3,57 $(m/l)^{-1}$, ma osserva notevoli variazioni al variare della concentrazione del cloruro.

Nella presente nota abbiamo utilizzato un metodo spettrofotometrico per lo studio del sistema iodio-cloruro potassico-acqua; le misure sono state eseguite sulla banda di assorbimento a 247 mμ precedentemente identificata da L. I. Katzin [7]. È bene dire che con questo metodo non è possibile esplorare una vasta gamma di concentrazioni perchè, in presenza di elevate quantità di iodio libero, si verifica una sovrapposizione della banda dello ione I_2Cl^- con quella dello iodio; inoltre, essendo il composto abbastanza dissociato, è impossibile una determinazione diretta del suo coefficiente molare di estinzione.

Ciononostante, mentre col metodo delle solubilità la formazione di questo ione viene ammessa a posteriori, per giustificare le anomalie osservate,

le misure di assorbimento ottico rendono evidente a priori la formazione di un composto, per la presenza di una nuova banda di assorbimento, e permettono di identificare in un certo intervallo di concentrazione, tutte quelle possibili alterazioni che con le misure di solubilità possono solo essere intuite. Inoltre il metodo spettrofotometrico presenta il notevole vantaggio di una elevata sensibilità il che permette di utilizzare un intervallo di concentrazione più vasto di quello esaminato con le misure di solubilità, eliminando d'altra parte l'inconveniente di lavorare con soluzioni sature di iodio.

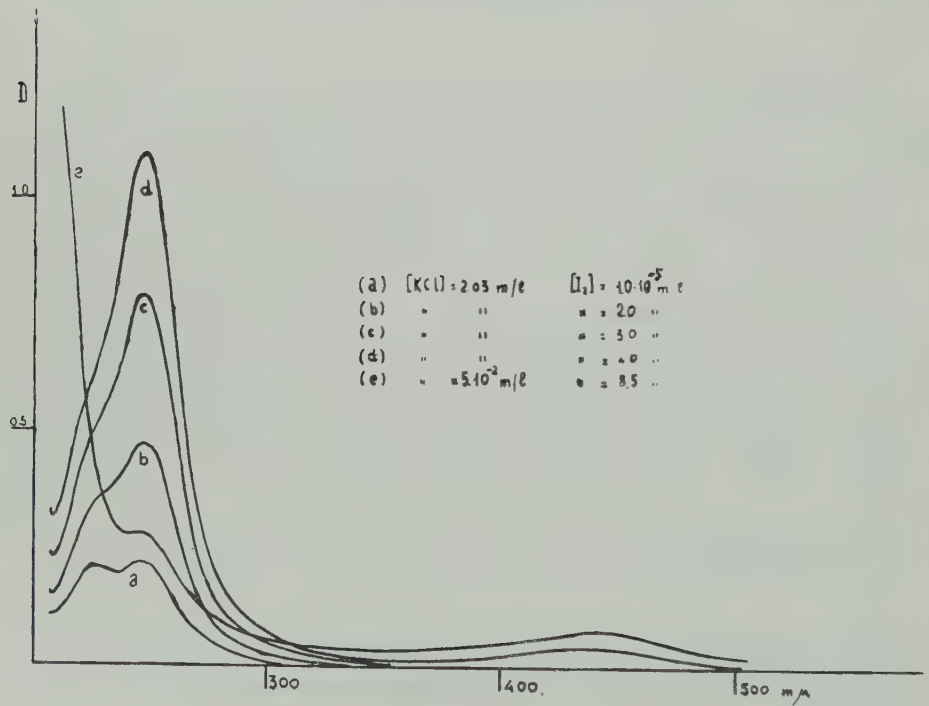


Fig. 1.

Nella fig. 1 riportiamo alcune curve di assorbimento di iodio in soluzioni acquose di cloruro potassico; le curve (a), (b), (c) e (d) sono state ottenute con soluzioni ad alta concentrazione di KCl, mentre la curva (e) corrisponde ad una soluzione più diluita di cloruro. Il massimo di assorbimento a 247 mμ è evidente nelle prime quattro curve, nell'ultima, la (e), la notevole quantità di iodio libero presente provoca una parziale sovrapposizione di bande, inoltre la curva (a) mostra la presenza di un'altra banda a 227 mμ. Paragonando le diverse curve si osserva che, mentre l'assorbimento a 247 mμ aumenta al crescere del contenuto di iodio, quello corrispondente all'altra banda presenta solo lievi variazioni, apparentemente dovute ad interferenze di bande. Questo comportamento lascia supporre che in soluzione si formino

due composti diversi, dei quali solo uno viene influenzato dalla variazione di concentrazione dell'iodio. Sperimentalmente è stato osservato che l'assorbimento a 227 mμ varia in funzione della concentrazione del sale.

Le misure spettrofotometriche sono state eseguite adoperando come soluzione di paragone una soluzione di eguale concentrazione del sale, ammettendo trascurabile la variazione di concentrazione del cloruro. In queste condizioni sperimentali la densità ottica delle soluzioni, misurata a 247 mμ, sarà:

$$D_\lambda = \varepsilon_{2\lambda}\, c_2 + \varepsilon_{3\lambda}\, c_3 + D_{0\lambda} \tag{1}$$

dove c_2 e c_3 ed ε_2 ed ε_3 rappresentano rispettivamente le concentrazioni all'equilibrio ed i coefficienti molari di estinzione dello iodio e del composto. $D_{0\lambda}$ indica un termine correttivo dipendente dalla parziale sovrapposizione delle due bande con λ_{max} a 227 e a 247 mμ. Analogamente la concentrazione totale dello iodio sarà data da:

$$[I_2] = c_2 + c_3 + c_x \tag{2}$$

dove c_x rappresenta quella quantità di iodio che eventualmente reagisce per produrre il composto con banda di assorbimento a 227 mμ. Nelle condizioni in cui si può ritenere valida l'approssimazione che la variazione di concentrazione del cloruro potassico, per effetto della reazione, sia trascurabile, ricavando c_2 dalla (2), possiamo porre l'eguaglianza:

$$K = \frac{c_3}{([I_2] - c_x - c_3)\,[KCl]}\,. \tag{3}$$

Dalle (1), (2) e (3) rielaborando si ottiene:

$$\frac{D_\lambda - \varepsilon_{2\lambda}\,[I_2]}{[KCl]} = \frac{K\,(\varepsilon_{3\lambda} - \varepsilon_{2\lambda})}{1 + K\,[KCl]}\,([I_2] - c_x) + \frac{D_{0\lambda} - \varepsilon_{2\lambda}\, c_x}{1 + K\,[KCl]}\,. \tag{4}$$

Per ogni serie di esperienze a concentrazione costante di cloruro potassico e variabile di iodio, se poniamo c_x e $D_{0\lambda}$ costanti, la (4) diventa l'espressione di una retta con coefficiente angolare $K\,(\varepsilon_{3\lambda} - \varepsilon_{2\lambda})\,/\,(1+K\,[KCl])$.

Nel diagramma rappresentativo le retta non passerà per l'origine degli assi, ma taglierà l'asse delle $[I_2]$ ad un valore x che sarà funzione di c_x. Effettuando diverse serie di esperienze a concentrazioni differenti di cloruro potassico, otterremo per ognuna di esse una retta; indicando con a i coefficienti angolari di queste rette, possiamo scrivere l'espressione:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{K\,(\varepsilon_{3\lambda} - \varepsilon_{2\lambda})} + [KCl]\,\frac{1}{\varepsilon_{3\lambda} - \varepsilon_{2\lambda}}\,. \tag{5}$$

La (5) mostra che $1/a$ è funzione lineare della concentrazione del cloruro, da questa espressione è quindi possibile calcolare il coefficiente molare di estinzione del composto formato e la costante di equilibrio della reazione.

Metodo di misura e risultati sperimentali.

Per le nostre misure abbiamo adoperato iodio risublimato puro Shering-Kahlbaum e cloruro potassico Merck.

Le soluzioni a diversa concentrazione sono state preparate con il metodo descritto in una nostra nota precedente [8] a partire da due soluzioni madri di titolo noto, contenenti una il cloruro potassico e l'altra iodio in presenza di cloruro. Per impedire fenomeni di ossidazione che avrebbero alterato i risultati analitici e spettrofotometrici, per la preparazione delle soluzioni, è stata adoperata acqua bidistillata, desaereata per prolungata ebollizione e raffreddata in corrente di azoto.

Le misure di assorbimento ottico sono state eseguite con uno spettrofotometro Beckmann D.U. munito di fotomoltiplicatore.

Sono state usate celle di quarzo dello spessore di 1,2 o 5 cm., con chiusura a tenuta, e come sorgente luminosa una lampada ad idrogeno con alimentazione stabilizzata. Le diverse misure ottiche sono state eseguite a temperatura costante, utilizzando un ultratermostato di Höppler.

Per la determinazione del coefficiente molare di estinzione delle soluzioni acquose di iodio sono state adottate tutte quelle precauzioni indicate in una nota precedente [9]. Alla lunghezza d'onda di 247 mμ abbiamo ottenuto $\varepsilon_2 = 226$.

Nella tabella che segue sono riportati i risultati delle misure spettrofotometriche alla temperatura di 25 ± 0,1°C.

Discussione dei dati sperimentali.

Dai dati riportati nella tabella si osserva che il termine $(D_\lambda - \varepsilon_{2\lambda}[I_2])/[KCl]$ per ogni serie di misure a concentrazione costante di KCl, varia linearmente in funzione della concentrazione totale dello iodio. Questo andamento avvalora l'ipotesi posta della invariabilità di c_x e di $D_{0\lambda}$ in funzione di $[I_2]$. Il metodo di compensazione dei minimi quadrati è stato applicato per ricavare le equazioni delle rette di interpolazione per ciascuna serie di misure. Nel diagramma di fig. 2 riportiamo i valori dei coefficienti angolari di queste rette in funzione della concentrazione del cloruro potassico.

L'andamento rettilineo conferma la reazione di formazione dell'ione I_2Cl^- secondo lo schema di reazione:

$$I_2 + Cl^- \rightleftarrows I_2Cl^-.$$

TABELLA 25°C ± 0,1

[KCl]	$[I_2] \cdot 10^5$	D_{247}	$\frac{(D_{247} - \varepsilon_2[I_2])}{[KCl]}$
$0,075_8$	$1,00_3$	0,053	0,67
»	$1,50_6$	0,075	0,94
»	$1,98_9$	0,101	1,27
»	$3,00_8$	0,160	2,02
»	$3,20_0$	0,169	2,13
»	$3,40_3$	0,181	2,28
»	$3,69_4$	0,204	2,58
»	$3,99_3$	0,213	2,69
»	$4,59_1$	0,242	3,06
»	$4,99_5$	0,273	3,46
»	$6,00_5$	0,320	4,04
$0,143_1$	$0,99_3$	0,080	0,54
»	$1,49_0$	0,136	0,99
»	$1,98_7$	0,184	1,25
»	$2,30_5$	0,214	1,46
»	$2,62_3$	0,234	1,59
»	$3,00_1$	0,280	1,91
»	$3,59_6$	0,319	2,17
»	$3,99_4$	0,367	2,50
»	$4,49_0$	0,410	2,79
»	$5,00_7$	0,452	3,08
»	$5,50_4$	0,520	3,55
$0,205_4$	$1,00_3$	0,113	0,54
»	$1,29_7$	0,154	0,74
»	$1,79_8$	0,215	1,03
»	$2,00_5$	0,239	1,14
»	$2,29_9$	0,278	1,33
»	$2,50_7$	0,290	1,38
»	$2,80_1$	0,333	1,59
»	$2,99_1$	0,367	1,75
»	$3,59_6$	0,434	2,07
»	$3,99_4$	0,487	2,33
$0,262_4$	$0,29_7$	0,022	0,083
»	$0,39_6$	0,035	0,133
»	$0,50_3$	0,060	0,225

(continua tabella)

[KCl]	$[I_2] \cdot 10^5$	D_{247}	$\frac{(D_{247} - \varepsilon_2[I_2])}{[KCl]}$
$0,262_4$	$0,65_1$	0,079	0,294
»	$0,89_9$	0,115	0,432
»	$1,00_5$	0,123	0,458
»	$1,49_3$	0,189	0,710
»	$1,75_2$	0,220	0,842
»	$1,99_8$	0,263	0,989
»	$2,20_2$	0,296	1,10
»	$2,49_8$	0,329	1,24
»	$2,74_2$	0,368	1,38
»	$3,00_1$	0,410	1,54
»	$3,30_4$	0,455	1,70
»	$3,60_7$	0,494	1,87
$0,318_1$	$1,49_9$	0,207	0,641
»	$1,69_4$	0,256	0,785
»	$2,19_3$	0,343	1,06
»	$2,80_4$	0,426	1,32
»	$3,19_3$	0,491	1,52
»	$3,80_3$	0,587	1,82
»	$4,19_2$	0,660	2,05
$0,434_6$	$0,69_7$	0,097	0,220
»	$0,99_3$	0,149	0,339
»	$1,20_4$	0,179	0,407
»	$1,39_4$	0,243	0,548
»	$1,60_5$	0,260	0,592
»	$1,79_5$	0,306	0,690
»	$2,00_2$	0,356	0,804
»	$2,40_8$	0,426	0,972
$0,596_7$	$1,01_6$	0,169	0,279
»	$1,68_9$	0,323	0,535
»	$1,99_4$	0,395	0,654
»	$2,29_5$	0,475	0,787
»	$2,70_6$	0,514	0,851
»	$3,00_9$	0,652	1,08
»	$3,99_8$	0,873	1,44

Applicando nuovamente il metodo dei minimi quadrati è stata ricavata l'equazione della retta di fig. 2. I valori numerici del coefficiente angolare e dell'ordinata all'origine di questa retta sono stati utilizzati per calcolare la costante di equilibrio della reazione ed il coefficiente molare di estinzione dello ione I_2Cl^- adoperando l'espressione (5).

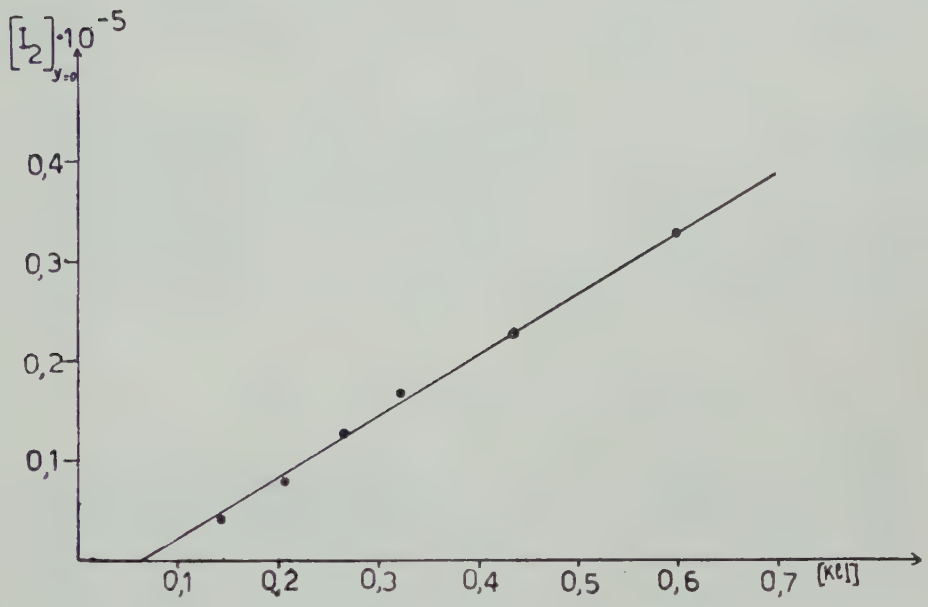


Fig. 2.

I valori ottenuti sono $K = 1{,}72\ (m/l)^{-1}$ ed $\varepsilon_3 = 4{,}59.10^4$.

La costante di equilibrio così calcolata è in discreto accordo con i dati esistenti in letteratura e citati nella prima parte di questa nota. Non è invece possibile fare alcun confronto per il coefficiente molare di questo ione, poichè in letteratura non è riportata alcuna misura quantitativa del suo spettro di assorbimento. È da rilevare però che il coefficiente molare di estinzione ottenuto è dello stesso ordine di grandezza di quelli corrispondenti agli ioni I_3^- [10] e I_2Br^- [11].

Riportando in diagramma i dati della tabella precedente, si osserva che le rette, costruite per ogni serie di misure a concentrazione costante di cloruro potassico, non passano per l'origine degli assi, ma il termine $(D_\lambda - \varepsilon_{2\lambda}\,[I_2])\,/\,[KCl]$ si annulla prima che $[I_2]$ sia zero. Questo comportamento indica che una certa aliquota di iodio viene sottratta all'equilibrio e, probabilmente, viene spesa per la formazione del composto che presenta la banda di assorbimento a 227 $m\mu$. Dalle equazioni delle rette, ricavate

col metodo dei minimi quadrati per ciascuna serie di misure, sono stati calcolati i valori di $[I_2]$ per i quali $(D_\lambda - \varepsilon_2 [I_2]) / [KCl] = 0$. Nel diagramma di fig. 3 riportiamo questi valori in funzione di [KCl].

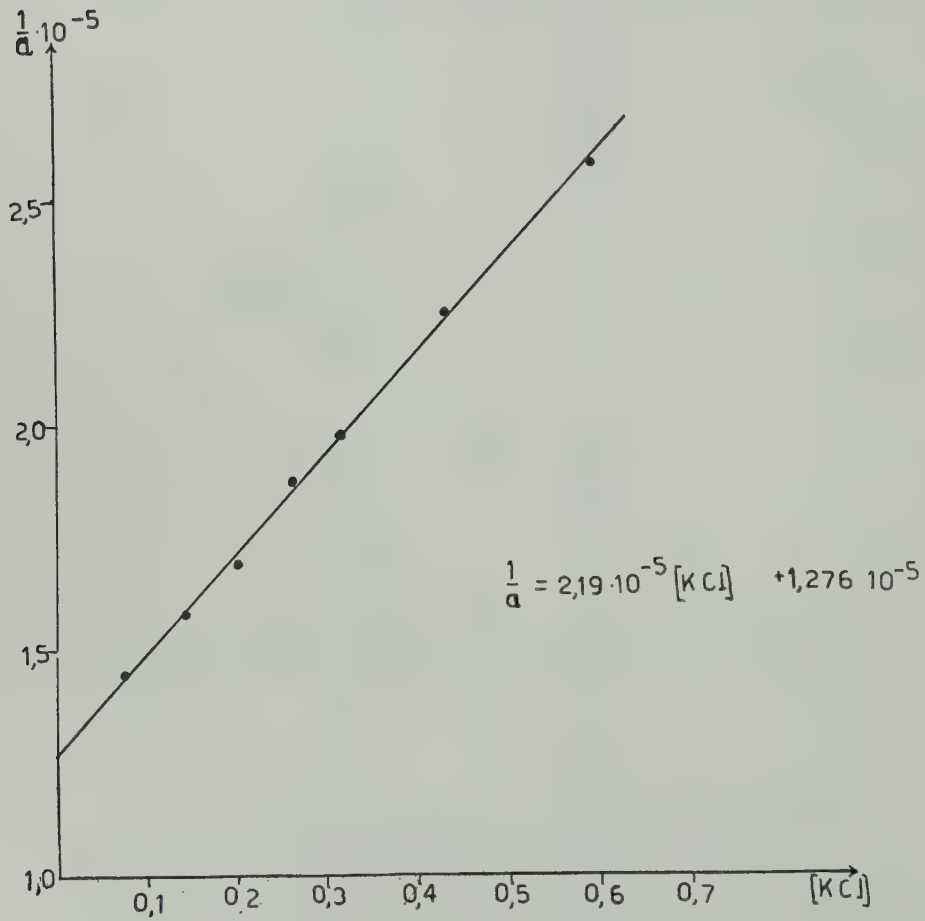


Fig. 3.

Tranne che per la concentrazione più bassa di KCl, (0,07 *m/l*), alla quale gli errori sperimentali possono avere un peso notevole, tutti gli altri valori di $[I_2]_{y=0}$ si allineano su di una retta. Dall'espressione (4) ponendo $(D_\lambda - \varepsilon_{2\lambda} [I_2]) / [KCl] = 0$, $D_{0\lambda} = \varepsilon_x c_x$ e ammettendo che $c_x \cong \alpha [KCl]$, in cui α rappresenta un coefficiente di proporzionalità, si ottiene:

$$(6) \qquad [I_2]_{y=0} = \frac{\varepsilon_{3\lambda} - \varepsilon_{x\lambda}}{\varepsilon_{3\lambda} - \varepsilon_{2\lambda}} [KCl] - \alpha \frac{\varepsilon_{x\lambda} - \varepsilon_{2\lambda}}{K(\varepsilon_{3\lambda} - \varepsilon_{2\lambda})}$$

L'andamento del diagramma precedente sembra confermare l'ipotesi che esiste proporzionalità diretta tra la concentrazione del composto incognito formato e la concentrazione del cloruro potassico. Questo composto non può formarsi direttamente nella reazione tra iodio e cloruro perchè:

a) dovrebbe aversi una reazione di equilibrio, ed allora c_x sarebbe funzione sia della concentrazione del cloruro come di quella dello iodio.

b) dovrebbe aversi una reazione che evolve tutta in un senso, e quindi tutto lo iodio dovrebbe reagire, poichè esso è sempre in difetto rispetto al cloruro.

Se noi ammettiamo che la radiazione u.v. agisca sugli ioni Cl^-, provocando, con un fenomeno analogo a quello osservato per lo ioduro [12] e per il bromuro [13], molecole di cloro, sono possibili due reazioni: o il cloro liberato reagisce con ioni Cl^-, oppure con molecole di iodio. Nel primo caso si formano ioni Cl_3^-, nel secondo molecole di ICl. Quest'ultimo composto è molto instabile e in presenza di acqua si decompone secondo la reazione:

$$5\ ICl + 3\ H_2O \rightleftarrows 2\ I_2 + 5\ HCl + HIO_3.$$

A. E. Gillam e R. A. Morton [14] hanno osservato che l'acido cloridrico in soluzione acquosa, a partire da una concentrazione 0,2 M, impedisce questa reazione di idrolisi. A. Fourneau e J. Douard [15] hanno osservato che il cloruro sodico agisce allo stesso modo dell'acido cloridrico, stabilizzando la soluzione acquosa di ICl. L'azione sia dell'acido che del cloruro si esplicherebbe secondo la reazione:

$$ICl + Cl^- \rightleftarrows ICl_2^-\ .$$

Questa reazione sarebbe confermata dalla presenza di una banda di assorbimento a 343 mμ dello ione ICl_2^-. A. E. Gillam e coll. non eseguivano alcuna indagine a lunghezze d'onda minori, ma da alcune misure di A. I. Popov e J. N. Jessup [16] e di R. E. Bukles e J. F. Mills [17] sembrerebbe che questo ione presenti ancora una banda a 227 mμ, con coefficiente molare di estinzione molto elevato.

Dalle misure di assorbimento eseguite, poichè dello iodio viene sottratto all'equilibrio, la reazione fotochimica deve contemporaneamente interessare sia lo iodio che il cloruro, quindi il prodotto finale della reazione non può essere solo Cl_3^-, ma se questo si forma, almeno una parte di esso dovrà poi reagire con lo iodio o ossidandolo ad acido iodico o formando ICl_2^-.

Per verificare queste ipotesi sono state fatte alcune misure di assorbimento di soluzioni acquose di cloruro potassico in presenza di cloro e di ICl in soluzione 2 M di cloruro. In fig. 4 sono riportate le curve di assorbimento ottenute.

Analogamente sono state fatte misure di assorbimento di soluzioni acquose 2 M di cloruro potassico esposte ad intense radiazioni u.v.; nel tempo non è stato osservata alcuna sensibile variazione delle curve di assorbimento. La curva (a) della fig. 4 mostra il massimo di assorbimento dello ione Cl_3^-

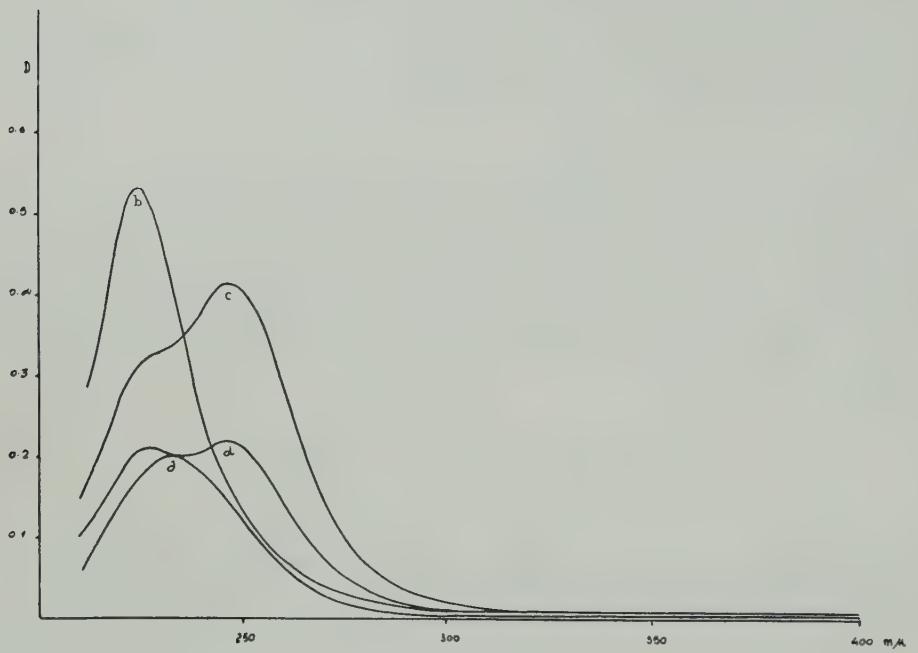


Fig. 4.

a 232 mμ, confermando le misure di precedenti AA. [18], mentre la curva (b), con massimo di assorbimento a 224,5 mμ, conferma la stabilità dell'ione ICl_2^- in soluzioni 2 M di KCl. Dall'esame qualitativo delle curve (a) e (b) si può facilmente dedurre che il coefficiente molare di estinzione dell'ione ICl_2^- è più elevato di quello dello ione Cl_3^-. La curva (c) è stata ottenuta per una soluzione di iodio in cloruro potassico in presenza di piccole quantità di cloro.

Paragonando le curve (c) e (d) con le curve (a) e (b) appare evidente che le prime due curve sono da considerarsi risultanti dalla sovrapposizione della banda di assorbimento dell'ione I_2Cl^-, con quella della curva (b), corrispondente all'ione ICl_2^-. Ciò non esclude che probabilmente in soluzione sia presente anche una piccola quantità di ione Cl_3^-, ma la apprezzabile differenza dei coefficienti molari di estinzione, rende trascurabile la sua influenza sulla curva di assorbimento risultante.

Istituto di Chimica Generale dell'Università di Napoli e Centro Studi di Chimica Fisica del C.N.R.

Riassunto. — Viene applicato il metodo spettrofotometrico allo studio del sistema iodio-cloruro potassico-acqua alla temperatura di 25°C. Le curve di assorbimento di queste soluzioni presentano una nuova banda intensa con massimo a 247 mμ. Una parziale sovrapposizione di bande impedisce una determinazione diretta del coefficiente molare di estinzione del composto formato; viene pertanto utilizzato un metodo grafico che permette di individuare i coefficienti di reazione ed il calcolo della relativa costante di equilibrio.

Ad elevate concentrazioni del sale è stata identificata, oltre la banda caratteristica a 247 mμ, un'altra banda con massimo a 227 mμ. Alcune ipotesi vengono avanzate per spiegare la formazione di questa banda.

Summary. — The spectrophotometric method has been applied to the study of the system iodine-potassium chloride-water at the temperature of 25°C. The absorption curves show the presence of a new intense band at 247 mμ. The overlapping with neighbouring bands prevents the direct determination of the molar extinction coefficient; therefore a graphical method has been employed for the calculation of the reaction coefficients and the equilibrium constant.

At high concentration of KCl a second band at 227 mμ has been identified. Some hypothesis are presented to explain the presence of this band.

BIBLIOGRAFIA

[1] J. Chem. Soc., **127**, 2861 (1925) .
[2] J. Chem. Soc., **132**, 580 (1929).
[3] Z. Anorg. Chem., **202**, 172 (1931).
[4] J. Chem. Soc., **135**, 1838 (1932).
[5] J. Phys. Chem., **38**, 171 (1934).
[6] J. Gen. Chem. (U.S.S.R.), **17**, 1608 (1947). C. A. **44**, 4026g (1948).
[7] J. Chem. Phys., **20**, 1165 (1952).
J. Chem. Phys., **23**, 2055 (1955).
[8] G. Daniele. Gazz. Chim. It., **90**, 1168 (1960).
[9] loc. cit. in [8].
[10] loc. cit. in [8].
[11] G. Daniele. Gazz. Chim. It., **90**, 1182 (1960).
[12] F. S. H. Head e H. A. Standing. J. Chem. Soc. 1457 (1952).
[13] loc. cit. in [11].
[14] Proc. Roy. Soc., **124** A, 604 (1929).
[15] Bull. Sci. Pharm., **57**, 561 (1920).
[16] J. Am. Chem. Soc., **74**, 6127 (1952).
[17] J. Am. Chem. Soc., **76**, 4845 (1954).
[18] loc. cit. in [6] e H. Fromherz e K. H. Lih. Z. Phys. Chem., **153**, 321 (1931).

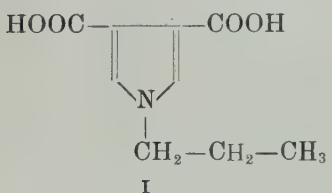
Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota XVII.

Sintesi di acidi N-alchil-pirrolcarbonici (*)

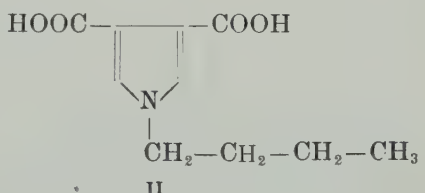
Nota del dott. **Mario Piattelli** *e del sig.* **Guido di Prisco,**
presentata dal socio corrispondente **R. A. Nicolaus**

(Adunanza del dì 4 giugno 1960)

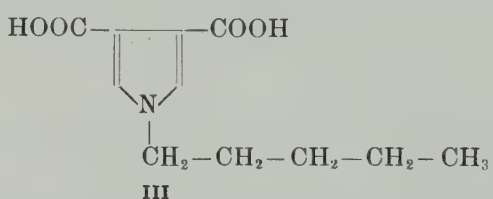
Nel quadro delle ricerche che si vanno eseguendo in questo Istituto sulla sintesi degli acidi pirrolcarbonici variamente sostituiti all'azoto e dei loro esteri, allo scopo di studiarne le proprietà farmacologiche, sono stati preparati gli acidi 1-propil-3,4-pirroldicarbossilico (I), 1-butil-3,4-pirroldicarbossilico (II) e 1-amil-3,4-pirroldicarbossilico (III)



I

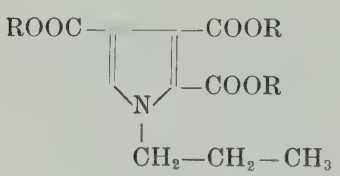


II



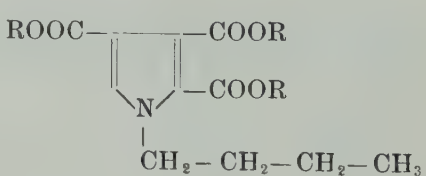
III

e gli acidi 1-propil-2,3,4-pirroltricarbossilico (IV), 1-butil-2,3,4-pirroltricarbossilico (VI) e 1-amil-2,3,4-pirroltricarbossilico (VIII); di questi ultimi si descrivono anche i trimetilesteri (V), (VII) e (IX)



IV R = H

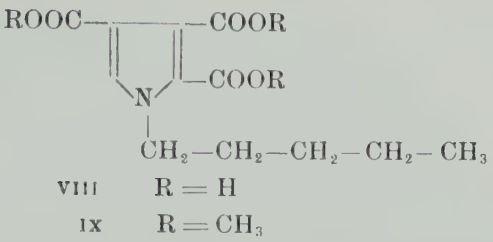
V R = CH_3



VI R = H

VII R = CH_3

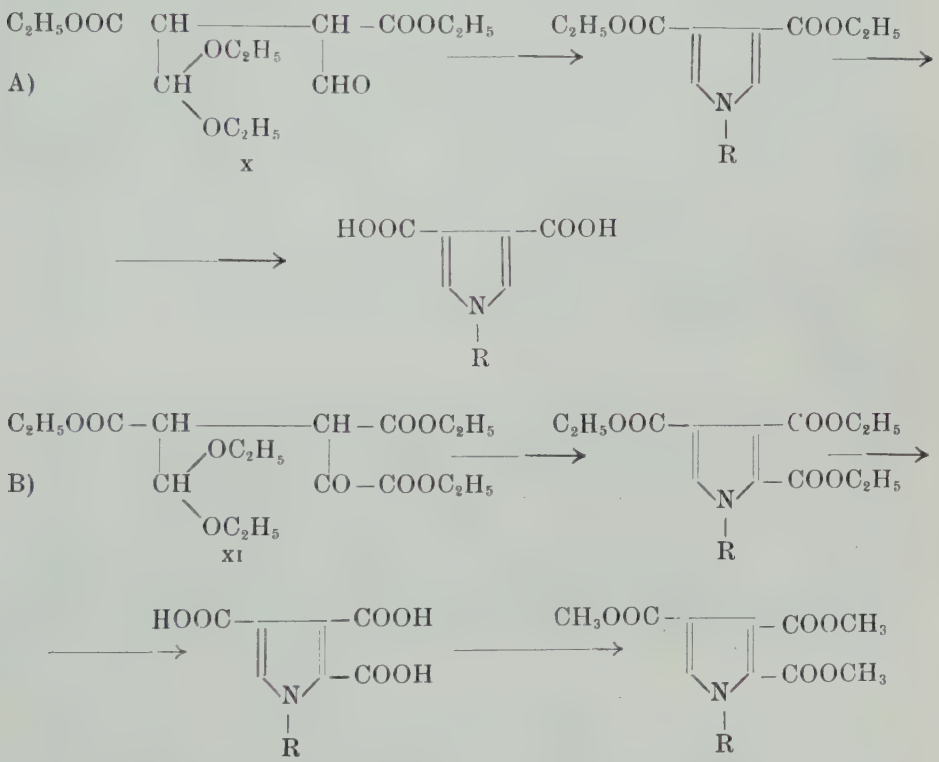
(*) Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R.



VIII R = H

IX R = CH_3

La sintesi di questi composti è stata effettuata secondo i seguenti schemi:



L'1-dietossimetil-2-formilsuccinato di etile (X), per ciclizzazione con ammine alifatiche, fornisce gli 1-alchil-3,4-dicarbetossipirroli; poichè questi non possono essere distillati senza notevole decomposizione, si è preferito effettuare l'idrolisi direttamente sui prodotti grezzi, ottenendosi così gli acidi (I), (II) e (III).

Analogamente, l'1-dietossimetil-2-etossalilsuccinato di etile (XI) condensa con ammine alifatiche per dare gli 1-alchil-2,3,4-tricarbetossipirroli che, a differenza dei precedenti, possono essere purificati per distillazione nel vuoto senza perdite di rilievo; da questi, per idrolisi alcalina, si ottengono gli acidi (IV), (VI) e (VIII).

Per quanto concerne la preparazione degli 1-alchil-3,4-dicarbetossipirroli, si è osservato che, analogamente a quanto descritto per il 3-4-dicarbetossipirrolo e l'1-metil-3,4-dicarbetossipirrolo (1), si ottengono rese alquanto più elevate conducendo la ciclizzazione dell'acetale (X) con l'ammina, seguita da trattamento con acido solforico concentrato, che non effettuando la condensazione con acetato dell'ammina in acido acetico.

Nel caso della preparazione degli 1-alchil-2,3,4-tricarbetossipirroli, la ciclizzazione con acido solforico concentrato risulta poco conveniente, poichè in queste condizioni l'1-dietossimetil-2-etossalilsuccinato di etile (XI) viene trasformato in gran parte in 3-idrossi-4,5-dicarbetossi-2-pirone (1), mentre i composti desiderati si formano solo in piccole quantità. Per questa ragione si è fatto ricorso alla ciclizzazione in acido acetico.

L'idrolisi degli esteri risultanti dalla condensazione si è effettuata usando idrossido di potassio idroalcoolico al 10 %. Per ottenere gli acidi liberi è necessario acidificare fortemente le soluzioni alcaline, in quanto a pH debolmente acido precipitano sali acidi di potassio. Da questi, d'altra parte, si possono ugualmente ottenere senza difficoltà i rispettivi acidi per passaggio su una resina cationica fortemente acida (Dowex 50 W-X).

I sei acidi descritti si ottengono con rese comprese tra il 50 e l'80 % del teorico.

Gli 1-alchil-2,3,4-tricarbometossipirroli (V), (VII) e (IX) sono stati preparati per reazione con diazometano degli acidi corrispondenti.

L'acido (I) cristallizza da acqua in lamine incolori; il (II) e il (III) da etanolo acquoso, rispettivamente in prismi e in lunghi aghi incolori. Gli acidi (IV), (VI) e (VIII) cristallizzano da acetato d'etile in piccoli prismi incolori. La solubilità in acetato d'etile cresce con il crescere della catena N-alchilica. Gli esteri (V), (VII) e (IX) cristallizzano da ligroina, in forma di prismi incolori.

Tutti i composti descritti sono molto solubili a freddo in etanolo e acido acetico.

Gli acidi copulano in giallo con acido solfanilico diazotato, e in arancione con p-nitroanilina diazotata. La reazione di Erhlich risulta positiva a freddo per l'acido (I), a caldo per i rimanenti. Gli esteri non copulano e non danno la Ehrlich.

Parte sperimentale.

Acido 1-propil-3,4-pirroldicarbossilico (I).

A g 10 di 1-dietossimetil-2-formilsuccinato di etile (X) grezzo, disciolto in 20 cc di etere anidro, si aggiunge una soluzione di g 2 di n-propilammina in 30 cc di etanolo anido: si lascia in riposo la miscela per alcuni minuti. Si

elimina sotto vuoto la parte volatile riscaldando leggermente; l'olio bruno residuo si versa sotto agitazione in 40 cc di H_2SO_4 conc., mantenendo la temperatura per 5-10 minuti tra 40° e 50°. Si versa la miscela in 100 cc circa di acqua ghiacciata e l'olio bruno che si separa viene estratto con tre porzioni di 30 cc di cloroformio. Gli estratti riuniti vengono seccati su $CaCl_2$; per evaporazione del solvente si ottengono g 7,5 di olio rosso bruno, che viene idrolizzato senza ulteriore purificazione, bollendo a ricadere per 6-7 ore con una soluzione di g 8,5 di KOH in 85 cc di etanolo al 50 %. Si evapora sotto vuoto la maggior parte dell'alcool e dopo raffreddamento la soluzione acquosa residua si lava con etere, per eliminare eventuali piccole quantità di estere non idrolizzato; per aggiunta di un forte eccesso di HCl conc. si ottiene un precipitato bruno chiaro di (I), che viene raccolto, lavato e seccato (g 3,8; resa 55,4 %). Cristallizzando tre volte da acqua (le prime due con impiego di carbone animale), si ottengono g 2 di (I) puro, in lamine incolori, p.f. 165-166°.

All'analisi:

	trov. %:	C 54,60	H 5,68	N 7,18
per $C_9H_{11}O_4N$	calc. %:	C 54,82	H 5,62	N 7,10

La sostanza è solubile a freddo in etanolo e acido acetico; a caldo in acetato d'etile; insolubile in benzene e ligroina.

La reazione di Ehrlich è fortemente positiva a freddo.

Acido 1-butil-3-4-pirroldicarbossilico (II).

Si prepara in maniera analoga a (I), con resa dell'80% del teorico. Cristallizza da etanolo acquoso in prismi incolori. Dopo essiccamento sotto vuoto a 80° su P_2O_5, ha p.f. 139-140°.

All'analisi:

	trov. %:	C 56,66	H 6,30	N 6,85
per $C_{10}H_{13}O_4N$	calc. %:	C 56,86	H 6,20	N 6,63

L'acido è solubile a freddo in etanolo e in acido acetico; a caldo in acqua e in benzene.

Dà a caldo la reazione di Ehrlich.

Acido 1-amil-3,4-pirroldicarbossilico (III).

Si ottiene operando come descritto per (I) con resa del 70% del teorico. Cristallizza da etanolo acquoso in lunghi aghi incolori, p.f. 176-177°.

All'analisi:

trov. %:	C 58,65	H 6,71	N 6,22
per $C_{11}H_{15}O_4N$ calc. %:	C 58,90	H 6,87	N 6,35

La sostanza è solubile a freddo in etanolo e in acido acetico; a caldo in acetato d'etile e in acqua; insolubile in ligroina e benzene.

La reazione di Ehrlich è fortemente positiva a caldo.

Acido 1-propil-2,3,4-pirroltricarbossilico (IV).

Grammi 4,5 di 1-dietossimetil-2-etossalilsuccinato di etile (XI) sono aggiunti a una soluzione di g 1,6 di n-propilammina in 6 cc di acido acetico glaciale; la miscela così ottenuta si riscalda per 1 ora a 100-110°. Dopo raffreddamento, si versa in soluzione 2N di Na_2CO_3 in quantità sufficiente a neutralizzare l'acido acetico e si estrae con cloroformio l'olio bruno separatosi. L'estratto, seccato su $CaCl_2$, lascia per evaporazione un residuo oleoso bruno, che viene distillato sotto vuoto, raccogliendo la frazione tra 150° e 180° (1 mm): olio giallo, molto viscoso (g 2,8). Si idrolizza bollendo a ricadere per 10 ore con una soluzione di g 2,8 di KOH in 30 cc di etanolo al 50%. La maggior parte dell'alcool viene evaporata, e dopo raffreddamento la soluzione acquosa residua si lava con etere, e infine si acidifica fortemente con HCl conc.: si ottiene un precipitato cristallino, quasi incoloro, che viene raccolto, lavato ed essiccato (g 1,15; 73,6%). Cristallizzato da acetato d'etile (g 0,8), l'acido (IV) si presenta in lamine incolori, p.f. 194-196° con dec.

All'analisi:

trov. %:	C 50,09	H 4,65	N 6,06
per $C_{10}H_{11}O_6N$ calc. %:	C 49,79	H 4,60	N 5,81

L'acido (IV) è solubile a freddo in etanolo e in acido acetico, alquanto solubile anche in acqua; insolubile in ligroina e benzene.

La reazione di Ehrlich è positiva a caldo.

1-propil-2,3,4-tricarbometossipirrolo (V).

A g 0,5 di (IV), sospesi in poco etere, si aggiunge diazometano fino a colorazione gialla persistente. Dopo evaporazione dell'etere, si ottiene (V) con rese quantitative, come solido cristallino bianco. Cristallizza da ligroina p.e. 80-90° in grossi prismi incolori, p.f. 72-73°.

All'analisi:

trov. %:	C 55,28	H 6,51	N 4,75
per $C_{13}H_{17}O_6N$ calc. %:	55,12	H 6,44	N 4,71

La sostanza è solubile a freddo in etanolo, acido acetico, acetato d'etile e benzene, insolubile in acqua.

Non dà la reazione di Ehrlich.

Acido 1-butil-2,3,4-pirroltricarbossilico (VI).

Si aggiunge a g 4,5 di 1-dietossimetil-2-etossalilsuccinato di etile (XI) una soluzione di g 1,9 di n-butilammina in 7 cc di acido acetico glaciale. Si riscalda la miscela per 1 ora a 100-110°, e si procede come per (IV). Si distilla sotto vuoto il prodotto grezzo, raccogliendo la frazione tra 160° e 190° (1,5-2 mm): g 2,75 di olio giallo molto viscoso. Idrolizzando come sopra descritto, si ottengono g 1,1 di (VI) (resa 53,3%). Cristallizza da acetato d'etile in piccoli prismi incolori (g 0,75), p.f. 196-197° con dec.

All'analisi:

trov. %:	C 51,80	H 5,36	N 5,66
per $C_{11}H_{13}O_6N$ calc. %:	C 51,76	H 5,13	N 5,49

L'acido (VI) è solubile a freddo in etanolo e in acido acetico, a caldo in acqua, insolubile in ligroina e benzene.

La reazione di Ehrlich è positiva a caldo.

1-butil-2,3,4-tricarbometossipirrolo (VII).

Si ottiene con rese quantitative operando come descritto per (V). Cristallizza da ligroina p.e. 80-90° in grossi prismi incolori, p.f. 78-79°.

All'analisi:

trov. %:	C 56,21	H 6,51	N 4,75
per $C_{14}H_{19}O_6N$ calc. %:	C 56,56	H 6,44	N 4,71

L'estere (VII) è solubile a freddo in etanolo, acido acetico, acetato d'etile e benzene; insolubile in acqua.

La reazione di Ehrlich è negativa.

Acido 1-amil-2,3,4-pirroltricarbossilico (VIII).

Da g 4,5 di 1-dietossimetil-2-etossalilsuccinato di etile, per condensazione con n-amilammina (g 2,3) nelle condizioni descritte per (VI), si ottengono g 2,5 di prodotto p.e. 160-200° che, idrolizzato nella maniera consueta, fornisce g 1,4 (72,7% del teorico) di (VIII). Dopo cristallizzazione da acetato

d'etile, si ottengono g 0,75 di prodotto puro, in prismi incolori, p.f. 188-190° con dec.

All'analisi:

trov. %:	C 53,74	H 5,78	N 5,25
per $C_{12}H_{15}O_6N$ calc. %:	C 53,53	H 5,62	N 5,20

La sostanza è solubile a freddo in etanolo e in acido acetico, a caldo in acqua, insolubile in ligroina e benzene.

La reazione di Ehrlich è positiva a caldo

1-amil-2,3,4-tricarbometossipirrolo (IX).

Si prepara con rese quantitative come gli omologhi già descritti. Cristallizza da etere di petrolio p.e. 40-70° in prismi incolori, p.f. 51-52°.

All'analisi:

trov. %:	C 57,81	H 7,05	N 4,64
per $C_{15}H_{21}O_6N$ calc. %:	C 57,86	H 6,80	N 4,50

Cromatografia su carta.

Le cromatografie sono state eseguite su carta Whatman N. 1, con tecnica discendente (cammino medio percorso dal solvente, circa 20 cm).

Gli acidi sono stati visualizzati spruzzando i cromatogrammi con p-nitroanilina diazotata (si disciolgono a caldo g 0,15 di p-nitroanilina in 95 cc di acqua e 4,5 cc di HCl conc., e dopo raffreddamento si aggiungono 2 cc di soluzione al 5% di $NaNO_2$) e successivamente con soluzione di Na_2CO_3 al 10% (macchie arancione). La rivelazione può anche essere eseguita con acido solfanilico diazotato e NaOH N (macchie gialle).

Gli esteri non copulano con nessuno dei due reattivi.

Tanto gli acidi quanto gli esteri possono essere localizzati osservando il cromatogramma a luce ultravioletta (macchie scure). Gli esteri migrano al fronte con tutte le fasi mobili usate; gli acidi mostrano in ogni solvente R_f gradualmente crescente all'aumentare della lunghezza della catena N-alchilica.

Si sono usate le fasi mobili seguenti:

A)	Propanolo - Ammoniaca 33% - Acqua	(60:30:10)
B)	Etanolo - Ammoniaca 33% - Acqua	(80:4:16)
C)	Butanolo - Acido acetico - Acqua	(60:15:25)

TABELLA I.

Composto	R_f		
	A	B	C
I	0,92	0,77	0,79
II	0,94	0,83	0,84
III	0,95	0,85	0,89
IV	0,56	0,55	0,68
V	1,00	1,00	1,00
VI	0,68	0,60	0,72
VII	1,00	1,00	1,00
VIII	0,76	0,65	0,78
IX	1,00	1,00	1,00

Napoli, Istituto di Chimica Organica dell'Università, maggio 1960.

RIASSUNTO. — Si descrive la sintesi di alcuni acidi N-alchil-3,4-pirroldicarbossilici ed N-alchil-2,3,4-pirroltricarbossilici, preparati allo scopo di saggiarne l'attività farmacologica.

SUMMARY. — Synthesis of N-alkylpyrrole-3,4-dicarboxylic acids and N-alkylpyrrole-2,3,4-tricarboxylic acids, prepared for pharmacological tests, is described.

BIBLIOGRAFIA

[1] KORNFELD E. C. e JONES R. G. The Synthesis of Furan, Thiophene, and Pyrrole-3.4-dicarboxylic esters. J. Org. Chem., **19**, 1671 (1954).

Il sottosuolo della città di Napoli in rapporto alla progettazione di una metropolitana.

Memoria del socio corrispondente **Francesco Penta**

presentata nell'adunanza del dì 7 maggio 1960 per la inserzione nel volume in corso degli Atti

Riassunto. — Nella memoria vengono prospettati i problemi di carattere geologico-tecnico che dovrebbero essere affrontati per la realizzazione di una metropolitana nel sottosuolo della città di Napoli.

Premessa una sintesi dei principali problemi relativi all'escavazione di gallerie in genere e richiamati i caratteri propri di una metropolitana, vengono analizzate le condizioni del sottosuolo della città di Napoli, con particolare riguardo alle caratteristiche geologico-tecniche dei terreni, alla esistenza di vuoti sotterranei e alle acque comunque presenti nel sottosuolo.

In vista della possibilità di sottopassare ad esigua profondità aree edificate ed abitate, l'analisi è estesa alle condizioni statiche notoriamente precarie ed anche preoccupanti di alcune aree urbane ed alle cause che contribuiscono o hanno contribuito a determinare questo stato di dissesto.

Quanto alla scelta in sede progettale fra gallerie artificiali e gallerie molto profonde, illustrati i vantaggi e gli svantaggi dell'una e dell'altra soluzione, si conclude affermando che essa non può essere indicata oggi neppure dal solo punto di vista qualitativo; tale scelta, infatti, come pure l'impostazione tutta del problema, rimane subordinata ai risultati di un programma di indagini miranti ad acquisire preventivamente dati relativi alla configurazione del sottosuolo ed alle sue condizioni idriche, alla ubicazione dei vuoti sotterranei di ogni tipo, alla posizione dei piani di fondazione e allo stato di conservazione degli edifici.

A chiusura della memoria viene espressa la convinzione che l'opera, senza dubbio molto impegnativa, può essere realizzata, anche in breve tempo, purchè siano attuate sistematiche ed esaurienti indagini preventive.

Summary. — The paper is dealing with the geological and technical problems which should be faced for the construction of an underground railway in the subsoil of the City of Naples.

Premising a synthesis of the main problems regarding the excavation of tunnels in general, and emphasizing the characteristics of an underground railway, an analysis is made of the conditions of the subsoil of the City of Naples, with particular regard to the geological and technical properties of the soils and to the presence of caves and water in the subsoil.

Considering the possibility to have to pass in irrelevant depth under inhabited buildings, the analysis has been extended to the static conditions of some urban areas well known to be precarious and rather dangerous, and to the reasons which are contributing or contributed to determine these bad conditions.

As to the choice to be made between tunnels constructed after the « cut-and-cover » method or very deep tunnels, after illustrating the advantages and disadvantages of both the possibilities, it has been concluded that for the time being it is impossible to choose a solution, not even when considering only the qualitative point of view. As a matter of fact this choice, as well as the solution of the whole problem, is to be subordinated to the results of a program of researches destined to collect data as to the configuration of the subsoil and to its hydraulic conditions, to the location of the subterranean caves of any type, to the position of the foundation levels and to the state of conservation of the buildings.

At the end of the paper it has been affirmed that this rather difficult enterprise can be realized even within a short time, if systematic and accurate preliminary researches will be effected.

Sull' attività " pozzolanica „ delle zeoliti.

Nota I. - Reattività dell' herschelite con soluzione d' idrossido di calcio.

Nota del prof. **Riccardo Sersale** *e del dr.* **Vittorio Sabatelli**
presentata dal socio ord. **G. Malquori**

(Adunanza del dì 2 gennaio 1960)

Questo lavoro rappresenta il completamento di una serie di ricerche, le quali, dopo aver consentito ad uno di noi di porre in luce la natura zeolitica della massa di fondo cementante di numerosi campioni di tufi vulcanici appartenenti a differenti distretti eruttivi [1]), nonchè attribuire la loro genesi ad un processo di zeolitizzazione che ha interessato la base vetrosa dei corrispondenti materiali piroclastici incoerenti [2]), hanno permesso di accertare che fra le caratteristiche peculiari di tutti i campioni studiati è da annoverarsi anche l'attività « pozzolanica », l'attitudine, cioè, a reagire con l'idrossido di calcio, in presenza d'acqua, con conseguente formazione di composti dotati di proprietà cementanti. Abbiamo infatti creduto utile

---

[1]) Malquori G. e Sersale R. *Analogie costituzionali fra il « trass » renano ed il tufo giallo napoletano.* Ind. Ital. Cemento, XXIX, 5, pp. 115-121, Roma, 1959.

— Sersale R. *Sulla natura zeolitica del tufo cosiddetto « lionato » della regione vulcanica dei Colli Albani.* Note I e II. Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI, pp. 110-116, 206-221, Napoli, 1959.

— Sersale R. *Sulla natura zeolitica del « peperino » romano.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 222-234, Napoli 1959.

— Sersale R. *Analogie costituzionali fra il tufo giallo napoletano ed il tufo giallo della Gran Canaria.* Ibidem [4], XXVI, pp. 441-451, Napoli, 1959.

[2]) Sersale R. *Genesi e costituzione del tufo giallo napoletano.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXV, pp. 181-207, Napoli, 1958.

— Sersale R. *Costituzione dei tufi verdi della regione flegrea.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 355-373, Napoli, 1959.

— Sersale R. *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale.* — Nota I. *Herschelite da vetro ricavato attraverso la fusione di roccia eminentemente sanidinica. Ibidem,* [4], XXVI, pp. 15-21, Napoli, 1959. — Nota II. *Zeolitizzazione di ossidiane leucotefritiche artificiali.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 154-166, Napoli, 1959. — Nota III. *Analcimizzazione di ossidiane basaltiche artificiali.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 333-344, Napoli, 1959. — Nota IV. *Analcimizzazione di materiali piroclastici, alcalitrachitici.* Ibidem, [4], pp. 345-354, Napoli, 1959. — Nota V. *Analcimizzazione di un'ossidiana artificiale ottenuta per fusione dell'haüynofiro di Melfi.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 394-404, Napoli, 1959. — Nota VI. *Zeolitizzazione delle pomici e delle « pozzolane » del Vesuvio.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 423-440, Napoli, 1959.

estendere queste indagini, con lo scopo di corredare la constatazione di cui sopra con adeguata documentazione sperimentale.

È apparso indispensabile procedere in primo luogo ad una valutazione dell'attitudine a trattenere la calce da parte di singoli minerali zeolitici, fra i quali, evidentemente, siamo venuti prescegliendo quelli che le precedenti indagini avevano indicato come i termini che più frequentemente predominano nella massa di fondo cementante dei tufi saggiati.

Scopo della presente ricerca è pertanto di valutare — con i metodi in uso per le pozzolane — l'attività fissatrice verso la calce manifestata dall'herschelite: un termine ad alto contenuto di potassio della serie delle cabasiti, che, come risulta da una precedente ricerca [3]), rappresenta il costituente predominante nella massa di fondo del tufo giallo napoletano, nonchè l'attività dello stesso tufo giallo (2° periodo flegreo). Termine di paragone è l'equivalente non trasformato del predetto tufo: la tipica pozzolana flegrea del medesimo periodo.

L'insieme delle indagini espletate consente di porre in luce le differenze di comportamento che i singoli materiali di partenza denunziano allorchè cimentati in identiche condizioni, contribuendo altresì a dilucidare il meccanismo che, nel caso del minerale e del « tufo zeolitico » studiati, presiede al manifestarsi dell'attività « pozzolanica ».

* * *

Le caratteristiche costituzionali dei materiali di partenza: herschelite, tufo giallo napoletano e pozzolana flegrea, che hanno servito alle indagini delle quali si dà conto, sono state descritte in una precedente nota [4]).

Per quanto attiene al campione di herschelite adoperato nella presente ricerca, precisiamo che trattasi, anche questa volta, del minerale zeolitico che si rinviene nelle cavità e nelle fenditure della rupe di Aci Castello (Catania) [5]) e del quale abbiamo potuto disporre mercè l'interessamento del prof. Rittmann, a cui ci è gradito di rinnovare quì vive grazie. Il cospicuo quantitativo di materiale richiesto per le indagini è stato preparato scegliendo accuratamente dalla roccia basaltica i cristallini più limpidi e polverizzandoli fino a non lasciar residuo sullo staccio da 10.000 maglie/cm^2. In accordo con il fatto che l'herschelite del basalto di Aci Castello è accompagnata anche da altri termini zeolitici [6]), il campione di polvere adoperato

---

[3]) Sersale R. L. c. a nota [2]).

[4]) Sersale R. *Genesi e costituzione del tufo giallo napoletano.* L. c. a nota [2]).

[5]) Di Franco S. *Studio sulla herschelite dei basalti siciliani.* Atti Acc. Gioenia Sc. Nat. [4], XV, Catania, 1902.

[6]) Di Franco S. *Mineralogia Etnea.* Atti Acc. Gioenia Sc. Nat. [6], V, Catania. 1942.

nelle ricerche fornisce un diffrattogramma — riportato in fig. 1, (B) — che permette di riconoscere, accanto alle linee caratteristiche dell'herschelite, la presenza di alcune righe estranee. Ai fini della presente ricerca ciò non ha, a nostro avviso, alcuna importanza.

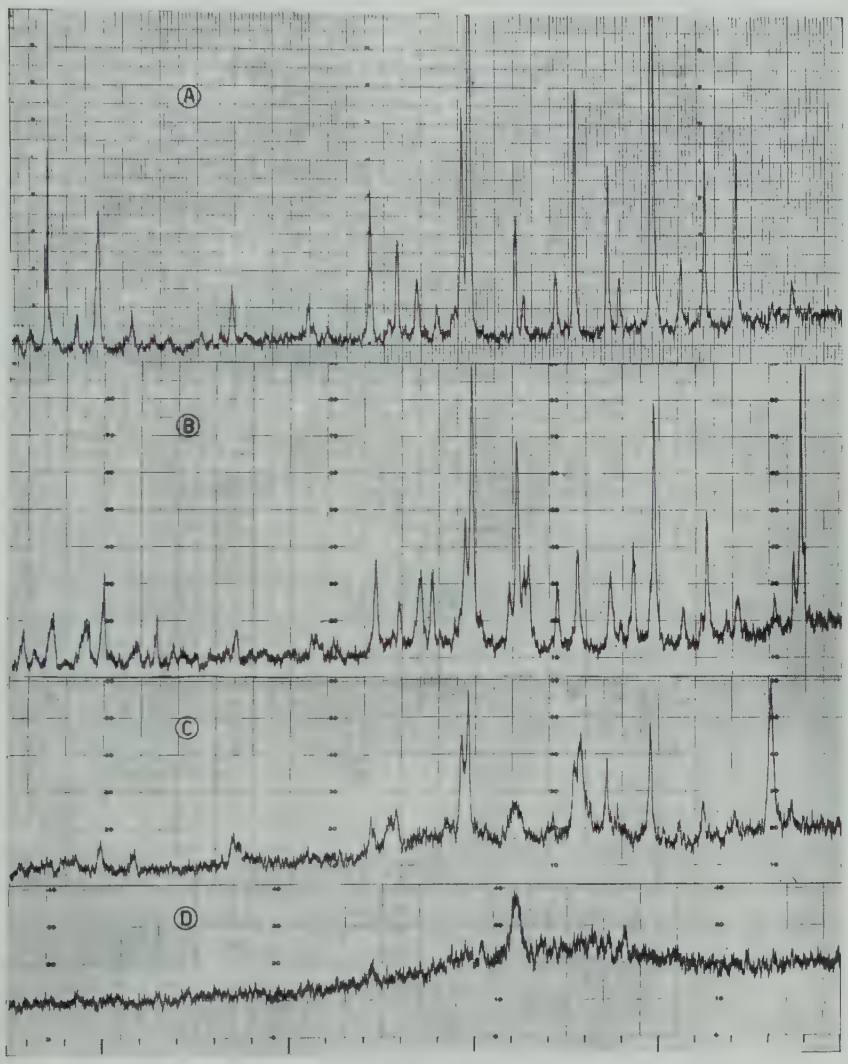


Fig. 1. — *Radiazione* CuK_α. *Zona compresa fra* 5 *e* 27,5° Θ.

Diffrattogrammi di:

(A) Cabasite di Rubendörfel presso Leitmeritz (Boemia);

(B) Herschelite, dalla roccia della rupe di Aci Castello (Catania);

(C) Il medesimo campione (B), dopo trattamento termico alla temperatura di 500°C per 17 ore;

(D) Il medesimo campione (B), dopo trattamento termico alla temperatura di 900°C per 10 ore.

* * *

Per valutare l'attività fissatrice della calce, gr. 5 di ciascuno dei materiali innanzi descritti, stacciati fino a non lasciar residuo sullo staccio da 10.000 maglie/cm^2, sono stati posti in bottiglie di vetro di Jena della capacità di un litro insieme con quantità iniziali differenti di ossido di calcio e con 500 cc. di acqua distillata, privata di CO_2 per lunga ebollizione. La serie di bottiglie così preparata è stata mantenuta in costante agitazione, la quale, ad intervalli di tempo inizialmente brevi e via via più lunghi, veniva interrotta per consentire: il rapido prelevamento di un determinato volume di liquido limpido sovrastante il corpo di fondo e la successiva determinazione della concentrazione degli alcali e dell'idrossido di calcio. Quest'ultimo dato — esprimente in mMoli/litro la concentrazione di calce della soluzione di contatto — veniva riportato sul grafico che dà la variazione di solubilità della calce in presenza d'alcali alla temperatura di 20°C [7]), rendendo in tal modo possibile di cogliere con sufficiente precisione il momento a partire dal quale la soluzione di contatto non è più satura rispetto al $Ca(OH)_2$.

Sottraendo quindi dal quantitativo di calce totale, quello ancora presente nella soluzione non più satura, nonchè quello asportato con la successione dei prelievi di liquido limpido, si risaliva al quantitativo di calce fissata stabilmente dal materiale cimentato, tenuto conto delle influenze di solubilità per parte degli alcali, come più sopra è già stato ricordato.

Conosciuti i differenti quantitativi di calce fissati dai tre materiali saggiati: herschelite, tufo giallo napoletano e pozzolana flegrea — ciascuno cimentato con diverse quantità iniziali di calce e mantenuto in contatto con soluzione costantemente satura d'idrossido di calcio — è stato possibile costruire i diagrammi: quantità di calce fissata / tempo di contatto, che compaiono in figg. 2, 3 e 4 e che differenziano, in identiche condizioni di cimento, i singoli materiali in funzione della velocità con la quale essi fissano la calce. I punti contraddistinti da triangoli rappresentano infatti i tempi necessari da parte: dell'herschelite (fig. 2), del tufo giallo napoletano (fig. 3) e della pozzolana flegrea (fig. 4) per fissare l'idrossido di calcio presente come corpo di fondo nelle sospensioni acquose a differente rapporto percentuale iniziale: calce/materiale di partenza. L'insieme di questi punti (linea a tratto unito) individua la curva cinetica del processo di fissazione. I cerchietti si riferiscono a titolazioni di controllo effettuate sulle soluzioni non più sature.

La fig. 2 — che si riferisce alla valutazione della attività « pozzolanica » dell'herschelite, effettuata su di una serie di sospensioni acquose a

---

[7]) Fratini N. *Solubilità dell'idrato di calcio in presenza di idrato di potassio e di idrato di sodio.* Ann. Chim., 39, 616, 1949.

rapporto percentuale iniziale calce/herschelite del 20%, 30%, 40%, 60%, rispettivamente, — dimostra che il minerale zeolitico in istudio, in contatto con soluzioni costantemente sature di calce, ne fissa quantità cospicue. Dal diagramma si rileva infatti che l'herchelite, nelle condizioni sperimentali

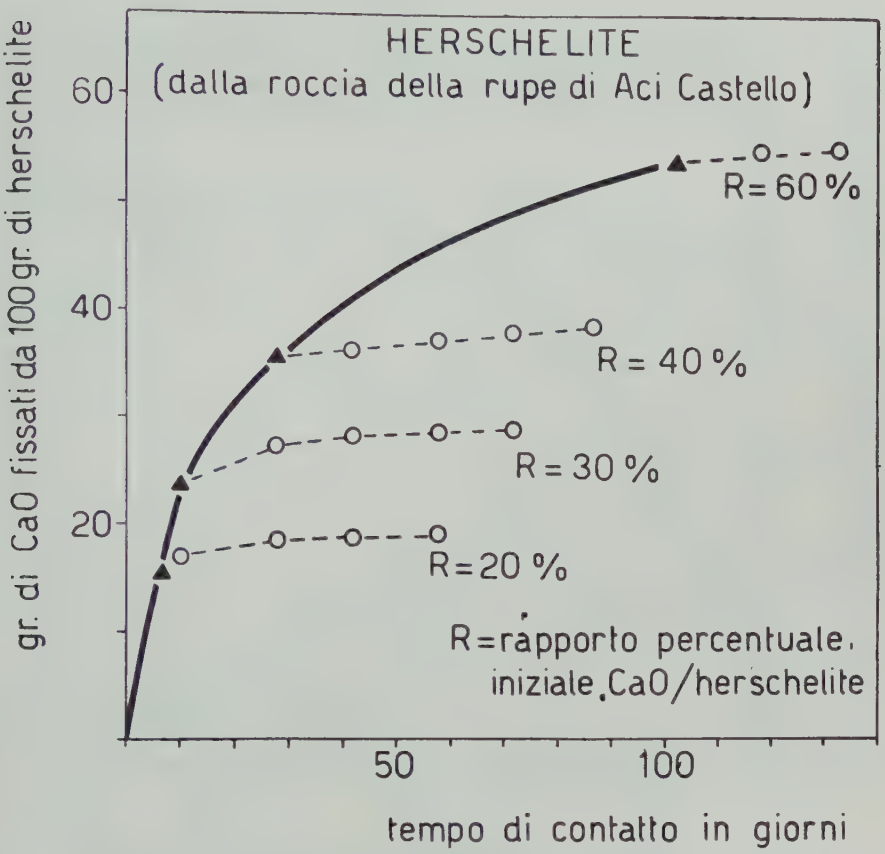


Fig. 2. — *Andamento del processo di fissazione della calce in funzione del tempo per parte dell'herschelite.*

(I punti contraddistinti da triangoli corrispondono alla prima determinazione analitica che ha rivelato l'insaturazione della soluzione di contatto rispetto al $Ca(OH)_2$. I punti contraddistinti da cerchietti corrispondono a titolazioni di controllo sulla soluzione non più satura).

prescelte, fissa, dopo 28 giorni di contatto con la soluzione satura, un quantitativo di calce pari a circa il 35%. Esso non rappresenta, però, il quantitativo massimo fissabile, in quanto lo stesso diagramma mostra che aumentando il tempo di contatto e, ovviamente, il numero di grammi di

calce a disposizione, il minerale zeolitico ne fissa oltre il 50% dopo circa 100 giorni.

La fig. 3 si riferisce ad analoghe determinazioni eseguite sostituendo il minerale zeolitico con il tufo giallo napoletano, la cui massa di fondo — come più volte è stato ricordato nel corso di questa nota — contiene

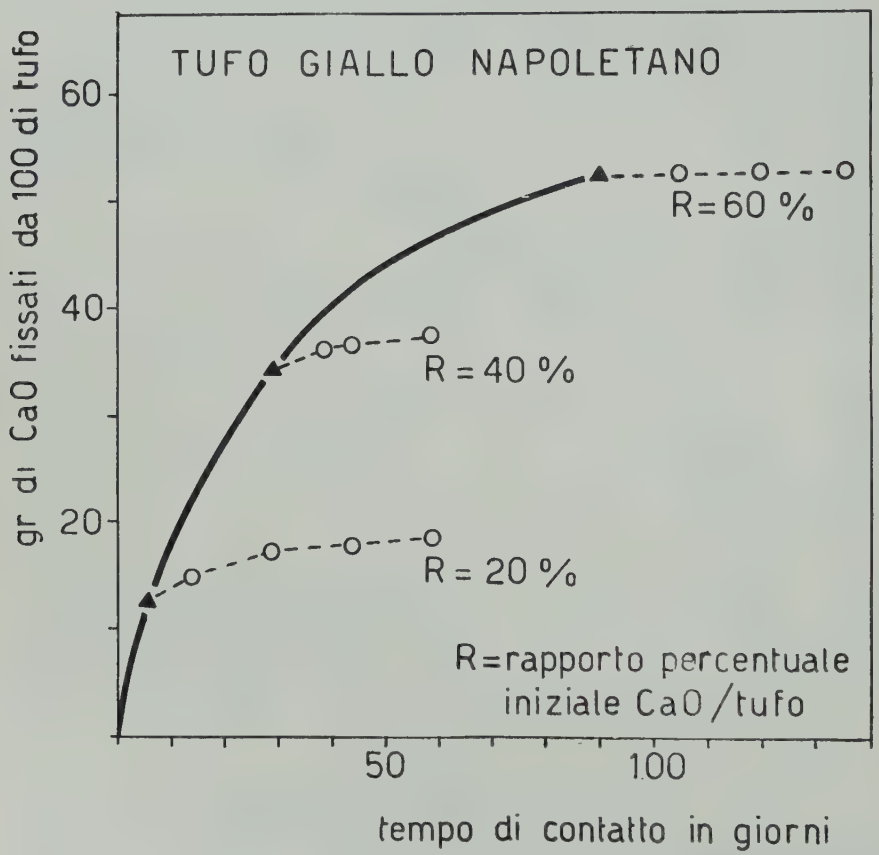


Fig. 3. — *Andamento del processo di fissazione della calce in funzione del tempo per parte del tufo giallo napoletano.* (Per la spiegazione, cfr. fig. 2).

come costituente predominante appunto l'herschelite. Il diagramma dimostra che il tufo giallo napoletano, in identiche condizioni di cimento, fissa oltre il 30% di calce dopo circa 29 giorni di contatto con la soluzione satura ed oltre il 50% dopo circa 90 giorni.

La fig. 4 riporta il diagramma ottenuto sostituendo, in identiche condizioni sperimentali, il tufo giallo con il suo equivalente non trasformato: la pozzolana del 2° periodo flegreo. Sono riscontrabili notevoli differenze nei valori ottenuti, rispetto a quelli più sopra riportati. Come si vede la poz-

zolana flegrea fissa, dopo circa 29 giorni di contatto con la soluzione satura, intorno al 10% di calce e circa il 30% soltanto dopo 91 giorni.

Risulta pertanto compiutamente documentata l'affermazione fatta nel corso di precedenti lavori [8]) e cioè che il tufo giallo napoletano ha attività « pozzolanica » superiore alla corrispondente pozzolana, e l'affermazione

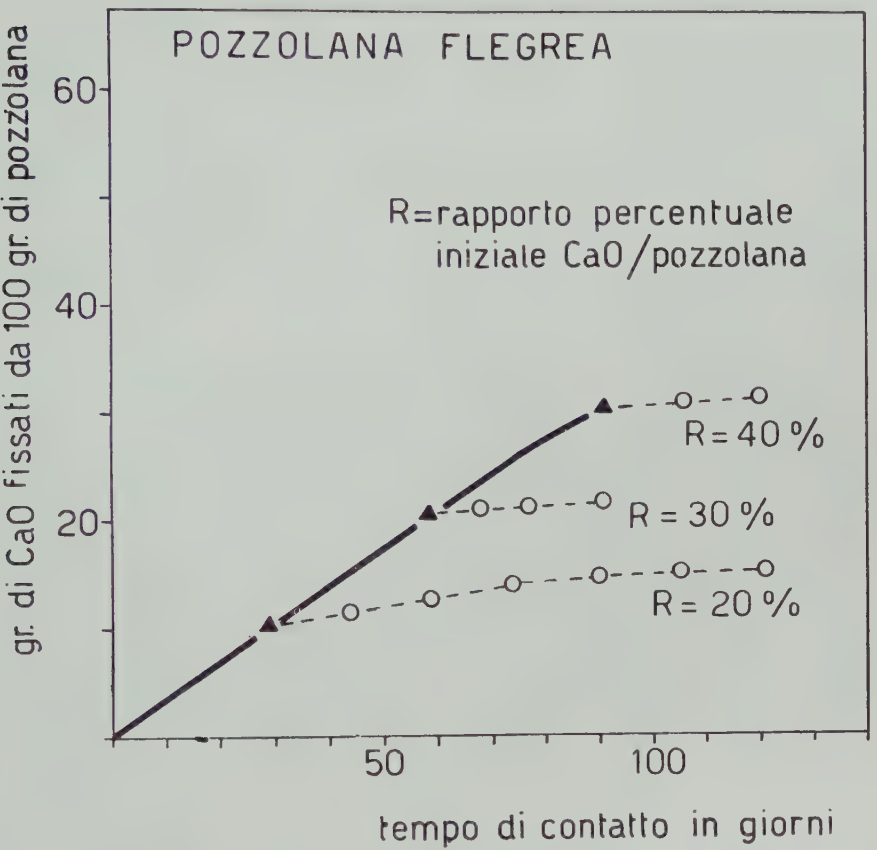


Fig. 4. — *Andamento del processo di fissazione della calce in funzione del tempo per parte della pozzolana flegrea.* (Per la spiegazione, cfr. fig. 2).

risulta tanto più valida, in quanto confortata dal comportamento dell'herschelite in identiche condizioni sperimentali.

---

[8]) Malquori G. e Sersale R. l. c. a nota [1]).

— Sersale R. *Analogie genetiche e costituzionali fra tufi vulcanici a comportamento « pozzolanico »*. Journées Internationales d'Études; section « Liants hydrauliques ». Bruxelles, settembre 1959.

* * *

Dopo aver valutata l'attività « pozzolanica » dei materiali in istudio, si è creduto utile approfondire le ricerche nell'intento di chiarire il processo di trasformazione che nel caso dei minerali della famiglia delle zeoliti e dei « tufi zeolitici » presiede al manifestarsi della suddetta attività. Poichè è noto [9]) che le zeoliti sono caratterizzate dalla capacità di scambiare ioni, si è voluto in primo luogo verificare se l'attività fissatrice della calce manifestata dall'herschelite e dal tufo giallo napoletano fosse da addebitarsi ad un semplice scambio calce-alcali. Pertanto, i dati ottenuti a seguito delle precedenti determinazioni analitiche ed esprimenti il quantitatvo di calce fissabile, nelle nostre condizioni sperimentali, da parte del minerale zeolitico e delle rocce in istudio, sono stati raffrontati con la somma dei corrispondenti quantitativi di sodio e di potassio che ognuno dei materiali studiati cede singolarmente alla soluzione satura di calce di contatto, fino allo istante in cui quest'ultima diviene insatura.

Se l'attività fissatrice della calce dipendesse da un semplice scambio calce-alcali, il raffronto su ricordato dovrebbe rivelare l'equivalenza delle loro quantità, nei limiti, s'intende, degli errori sperimentali. La tab. I mostra invece che la suddetta equivalenza non sussiste, ma che — come per la pozzolana flegrea — anche per l'herschelite e per il « tufo zeolitico », quantità di calce fissata e quantità di alcali cedute sono di differente ordine di grandezza e, per precisare, la prima supera di gran lunga la seconda.

Si deve pertanto concludere che alla capacità di scambio basico delle zeoliti e dei « tufi zeolitici » spetta solo una parte secondaria nella reazione con l'idrossido di calcio e che il processo di trasformazione che determina il manifestarsi dell'attività « pozzolanica » è, nei casi in oggetto, diverso da una semplice reazione di scambio di ioni.

* * *

Per cercare di chiarire questo interessante quesito si è seguìta sistematicamente la reazione fra i materiali in istudio e l'idrossido di calcio mediante osservazioni in microscopia elettronica, preparando una serie di sospensioni acquose: herschelite-calce e tufo giallo-calce, negli stessi rapporti adoperati per le precedenti determinazioni analitiche. Termine di paragone, come sempre, è stata la pozzolana flegrea, cimentata in identiche condizioni.

Le osservazioni anche sulle sospensioni acquose pozzolana-calce sono

---

[9]) Eitel V. *The physical chemistry of the silicates*. The University of Chicago Press, pp. 1019-1021, Chicago, 1954.

TABELLA I.

(I grammi di calce fissata si riferiscono a 100 gr. di materiale di partenza)

Materiale di partenza (Rapporto percentuale iniziale: CaO/materiale = 40%)	Grammi di CaO fissati in totale	Tempo necessario a fissare detta calce (giorni)	Grammi di Na + K passati in soluzione (riferiti a 100 gr. di materiale di partenza)	Grammi di CaO equivalenti ai grammi di Na + K	Grammi di CaO fissati in totale, detratti quelli equivalenti agli alcali ceduti
Herschelite	35,50	28	6,36	7,30	28,20
Tufo giallo napoletano	34,30	29	2,80	2,14	32,16
Pozzolana flegrea	(°)	29	0,88	—	—
» »	30,60	91	2,07	2,01	28,59

(°) Essendo, dopo 29 giorni, la soluzione di contatto ancora satura di idrossido di calcio, manca il presupposto per il calcolo del valore corrispondente alla calce fissata in totale.

apparse indispensabili in quanto è noto che l'attività pozzolanica si esplica sostanziamente con la formazione di silicati e di alluminati di calcio idrati a spese della silice e dell'allumina attive contenute nelle pozzolane medesime. Stabilire pertanto mediante osservazioni in microscopia elettronica la morfologia dei prodotti di reazione a partire dalle sospensioni acquose pozzolana-calce avrebbe costituito un'acquisizione indispensabile ad impostare un paragone, almeno dal punto di vista morfologico, fra i detti prodotti e quelli eventualmente generatisi sostituendo, in identiche condizioni, la pozzolana flegrea con l'herschelite e con il tufo giallo, rispettivamente.

I preparati per le osservazioni al microscopio elettronico sono stati allestiti prelevando con ansa di platino una piccola aliquota di sospensione e trasportandola su film di « formovar » rinforzato con strato di carbonio evaporato sotto vuoto. Le manipolazioni, nonchè la successiva evaporazione del mezzo disperdente, sono state eseguite in una camera ad atmosfera controllata, per evitare l'inquinamento ad opera dell'anidride carbonica.

L'ingrandimento delle micrografie riportate nella presente nota è di volta in volta rilevabile ricordando che la distanza interna tra i due segni di riferimento, in basso a sinistra di ciascuna immagine, corrisponde ad un micron.

Le micrografie riportate in tav. I si riferiscono tutte, fatta eccezione per la n. 1, all'osservazione dei corpi di fondo di sospensioni acquose: pozzolana-calce. La n. 1 mostra invece come si presentano i soli granelli di pozzolana flegrea, macinati fino a non lasciar residuo sullo staccio da 10.000 maglie/cm^2 e prima di qualsiasi trattamento con acqua o con soluzione di idrossido di calcio. Si noti la caratteristica frattura vetrosa, concoide, della pozzolana non trattata. La n. 2 mostra come si presentano i medesimi granelli dopo esser stati dibattuti per 48 ore con soluzione satura d'idrossido di calcio. È chiaramente riconoscibile la presenza di strutture aghiformi che si irradiano dai granelli originari, nonchè quella di numerosi cristalli a sezione rombica costituiti di idrossido di calcio. Si sta osservando infatti una sospensione a rapporto percentuale iniziale calce/pozzolana uguale al 20%. La soluzione è ancora satura di calce.

La micrografia n. 3 riproduce il risultato dell'osservazione eseguita a partire dalla medesima sospensione, trascorsi 75 giorni di costante agitazione. La soluzione non è più satura di calce (tenore di CaO della soluzione: $\backsim$ 7.31 mMoli/lt.).

Sono riconoscibili cristalli di habitus esagonale assai ben formati, nonchè strutture fibrose che si irradiano dai granelli originari.

I cristalli di habitus esagonale appaiono del tutto simili a quelli osservati da Grudemo [10]) fra i prodotti di idratazione del clinker di portland.

---

[10]) Grudemo A. *The microstructure of hardened paste.* Fourth International Symposium on the Chemistry of Cement. Washington, 1960 (advance copy).

Il diagramma di diffrazione elettronica, (cfr. micrografia n. 4) rilevato su di uno dei cristalli di habitus esagonale di cui alla micrografia n. 3, paragonato con quello che la letteratura attribuisce al $4CaO.Al_2O_3.13H_2O$ [11]), ne rivela l'identità.

Le strutture aghiformi o fibrose sono inoltre morfologicamente assai simili a quelle che lo stesso Grudemo [12]) attribuisce alla tobermorite. La micrografia n. 5 mostra ancora cristalli di habitus esagonale, presenti nel corpo di fondo della medesima sospensione, dopo 75 giorni di agitazione. La n. 6 riproduce il risultato dell'osservazione, eseguita dopo 98 giorni di agitazione, del corpo di fondo di una sospensione a rapporto percentuale iniziale calce/pozzolana uguale al 40%. La soluzione non è più satura (tenore CaO della soluzione: ∽ 15,30 mMoli/lt).

La massa sferoidale, costituita in gran parte da materia gelatinosa originatasi a seguito di una reazione che con ogni probabilità ha prodotto la formazione di composti $CaO — SiO_2 — H_2O$ [13]), è circondata da minuti cristalli di habitus esagonale, semitrasparenti e spesso interfogliati. Poichè la soluzione non è più satura di $Ca(OH)_2$, la presenza di qualche cristallo a sezione rombica visibile nella stessa micrografia è da attribuirsi alla separazione dell'idrossido di calcio durante l'allestimento del preparato.

Le micrografie riportate in tav. II si riferiscono tutte, escluso la n. 7, alla osservazione dei corpi di fondo di sospensioni acquose: tufo giallo-calce. La n. 7 mostra invece come si presentano i granelli di tufo macinato fino a non lasciar residuo sullo staccio da 10.000 maglie/cm^2 e prima di qualsiasi trattamento con acqua o con soluzione d'idrossido di calcio. I granelli non mostrano la frattura vetrosa messa invece chiaramente in evidenza per la pozzolana, ma, in accordo con il loro carattere cristallino si presentano a contorno frastagliato.

La micrografia n. 8 mostra come si presentano i medesimi granelli dopo essere stati dibattuti per 48 ore con soluzione satura di idrossido di calcio. È riconoscibile la presenza di strutture aghiformi, del tutto simili a quelle visibili nella micrografia n. 2, nonchè i soliti cristalli di idrossido di calcio.

La micrografia n. 9 riproduce il risultato dell'osservazione eseguita a partire dalla medesima sospensione a rapporto percentuale iniziale calce/tufo uguale al 20%, trascorsi 35 giorni di costante agitazione. La soluzione non

---

[11]) Buttler F. G., Dent Glasser L. S., Taylor H. F. W. *Studies on* $4CaO.Al_2O_3.13H_2O$ *and the related mineral hydrocalumite.* Journ. Am. Cer. Soc., 42, n. 3, 1959.

[12]) Grudemo Å. *An electronographic study of the morphology and crystallization properties of calcium silicate hydrates.* Proc Swed. Cement and concrete Res. Inst., n. 26, 1955.

[13]) Grudemo Å. L. c. a nota [12]), p. 27.

è più satura di calce (CaO = ∽ 2,50 mMoli/lt). Visibili: il contorno semitrasparente dei granelli originari e le solite strutture fibrose.

Le micrografie n.ri 10, 11 e 12 si riferiscono alla sospensione a rapporto percentuale iniziale calce/tufo uguale al 40%. La soluzione non è più satura di calce.

La n. 10 e la n. 11 eseguite dopo 75 giorni di agitazione, mostrano con maggiore chiarezza le strutture fibrose ed i cristalli di habitus esagonale precedentemente osservati e consentono di asserire che tanto le prime quanto i secondi sono morfologicamente simili ai prodotti precedentemente riconosciuti nella reazione pozzolana-calce.

La micrografia n. 12, eseguita dopo 98 giorni di agitazione, ripresenta le masse sferoidali già poste in luce con la micrografia n. 6 e consente altresì di rilevare l'inspessimento delle strutture.

Le micrografie riportate in tav. III si riferiscono tutte, esclusa la n. 13, all'osservazione dei corpi di fondo di sospensioni acquose: herschelite-calce. La n. 13 mostra invece come si presentano i granelli di herschelite, macinata fino a passare allo staccio da 10.000 maglie/cm^2 e prima di qualsiasi trattamento con acqua o con soluzione d'idrossido di calcio. Si noti la caratteristica frastagliatura periferica dei granelli.

La micrografia n. 14 mostra come si presentano i medesimi granelli dopo esser stati dibattuti per 48 ore con soluzione satura d'idrossido di calcio.

Il rapporto percentuale iniziale calce/herschelite è uguale al 20%. La soluzione è ancora satura di calce. È visibile alla periferia dei granelli originari la presenza di minuti cristalli semitrasparenti e di habitus esagonale, nonchè quella di strutture fibrose che si irradiano dai granelli e di cristalli a sezione rombica di idrossido di calcio.

Le micrografie n. 15, 16 e 17 si riferiscono alla sospensione a rapporto percentuale iniziale calce/herschelite uguale al 40%. La n. 15 è eseguita dopo 14 giorni di agitazione; la soluzione è ancora satura di calce.

I granelli originari sono circondati da cristalli semitrasparenti che rivelano un habitus decisamente esagonale, anche se non ancora ben delineato. È visibile l'irradiamento delle strutture fibrose sovrapposte alla materia semitrasparente.

Le micrografie n. 16 e 17 ripetono la medesima osservazione dopo 32 giorni dalla preparazione della stessa sospensione, trascorsi in costante agitazione. La soluzione non è più satura di calce (tenore di CaO = ∽ 10,87 mMoli/lt.). La n. 16 mostra strutture fibrose, folti gruppi di minuti cristalli di habitus esagonale disposti alla periferia dei granelli originari, nonchè qualche cristallo a sezione rombica, da attribuirsi alla separazione dell'idrossido di calcio durante l'allestimento del preparato. La n. 17 mostra con tutta evidenza i cristalli di habitus esagonale di alluminati di calcio idrati.

La micrografia n. 18 si riferisce al corpo di fondo di una sospensione acquosa a rapporto percentuale iniziale calce/herschelite uguale al 60%.

L'osservazione avviene dopo 14 giorni di costante agitazione. La soluzione è ancora satura di calce. Sono chiaramente riconoscibili cristalli a sezione rombica, nonchè masse del tipo di quelle visibili nelle micrografie n.ri 6 e 12. Per quanto simili masse siano state ripetutamente osservate, negli stessi preparati, con la loro forma sferoidale, l'immagine in oggetto permette di intravedere discretamente un contorno esagonale.

* * *

I risultati dell'indagine microscopica — che si accordano con le deduzioni tratte dall'esame della tab. I — appaiono risolutivi per l'interpretazione del processo di trasformazione che presiede al manifestarsi dell'attività « pozzolanica » per l'herschelite e per il « tufo zeolitico ».

Si deve infatti escludere che la loro « pozzolanicità » si esplichi per effetto di uno scambio calce-alcali, il quale, se anche riscontrabile per il minerale, e, assai meno, per il « tufo zeolitico », ha solo una parte marginale nella trasformazione della materia di partenza sotto l'azione della calce.

Detta trasformazione involve l'apparire di composti di neoformazione i quali, quanto ad aspetto morfologico, sono del tutto simili a quelli che si originano nella reazione pozzolana-calce. Questa constatazione fornisce una ulteriore prova della reattività particolarmente alta che, come è noto [14]), caratterizza le zeoliti.

Per quanto attiene alle resistenze meccaniche delle paste: herschelite-calce idrata, non abbiano potuto eseguire le prescritte prove dato l'alto quantitativo di herschelite che esse avrebbero richiesto. Siamo però in grado di asserire che alcuni cilindretti preparati mescolando herschelite, stacciata al vaglio da 10.000 maglie/cm^2, con il 40% in peso di calce idrata, acquistano consistenza lapidea già dopo qualche settimana di stagionatura in ambiente umido.

Dall'esame delle curve cinetiche — stante la loro concordanza con le risultanze dell'indagine microscopica — è lecito concludere che il tufo giallo napoletano fissa la calce con velocità maggiore della stessa pozzolana flegrea. Si conferma pertanto quanto già posto in luce in precedenti lavori [15]), e cioè che a seguito del processo di zeolitizzazione per effetto del quale si origina il tufo giallo dalla corrispondente pozzolana, l'attività fissatrice della calce che quest'ultima possiede non si perde ma, al contrario, si accresce. La sperimentazione condotta direttamente sul minerale zeolitico: herschelite, in identiche condizioni di cimento — dalla quale risulta che il ricordato minerale rivela a sua volta attività « pozzolanica » supe-

---

[14]) Eitel W. L. c. a nota [9]), pp. 994.

[15]) Sersale R. L. c. a note [1], [2], [8]).

riore allo stesso tufo giallo — convalida in maniera inequivocabile quanto è stato affermato.

* * *

Si è creduto interessante estendere le ricerche, delle quali si è dato fin quì conto, sottoponendo alle stesse determinazioni analitiche e, successivamente, alle indagini microscopiche, delle sospensioni acquose herschelite-calce e tufo giallo-calce in condizioni sperimentali identiche, ma adoperando materiale preventivamente sottoposto a trattamento termico. Questa indagine ci è sembrata avere anche una certa rispondenza pratica, in quanto il diagramma di fabbricazione dei cementi pozzolanici prevede un trattamento di essiccazione della pozzolana da associarsi al clinker di portland.

In considerazione del fatto che il diagramma perdita di peso/temperatura segnala che la disidratazione del tufo giallo napoletano è praticamente completa intorno ai 400°C [16]), analogo comportamento essendo rilevabile per il campione di herschelite in istudio, si sono sottoposti a trattamento termico alla temperatura di 500°C tanto il minerale zeolitico, quanto il tufo giallo; le relative polveri, passanti allo staccio di 10.000 maglie/cm^2, sono state successivamente poste in contatto con soluzione satura di calce, adoperando gli stessi rapporti percentuali iniziali e le identiche condizioni sperimentali.

Per il minerale zeolitico si è anche sperimentato su campione preventivamente trattato alla temperatura di 900°C, nell'intento di valutare con maggiore compiutezza gli effetti del trattamento termico.

Gli spettrogrammi dei materiali trattati, registrati mediante spettrometro a contatore di Geiger (radiazione CuKα), compaiono, accanto a quelli dei materiali tal quali, nelle figg.: 1 e 5 e danno conto delle modificazioni strutturali che fanno seguito al trattamento termico.

La fig. 1 riporta infatti gli spettrogrammi, rilevati in condizioni operative del tutto simili, di un campione di cabasite (A) di Rubendörfel presso Leitmeritz (Boemia), tal quale, del campione di herschelite (B) adoperato nella presente ricerca, nonchè dello stesso, dopo trattamento termico alla temperatura di 500°C per la durata di 17 ore (C) ed alla temperatura di 900°C per 10 ore (D). È evidente l'attenuazione e la quasi totale scomparsa del carattere cristallino, in funzione dell'intensità del trattamento.

La fig. 5 che riporta l'identica documentazione relativa al tufo giallo napoletano tal quale (E), trattato a 500°C (F), nonchè a 900°C (G), permette di trarre analoghe deduzioni. Questa volta, però, a seguito del trattamento termico alla temperatura di 900°C che ha prodotto la distruzione dell'assetto strutturale zeolitico, risultano chiaramente riconoscibili le linee

---

[16]) Sersale R. L. c. a nota [2]), p. 192.

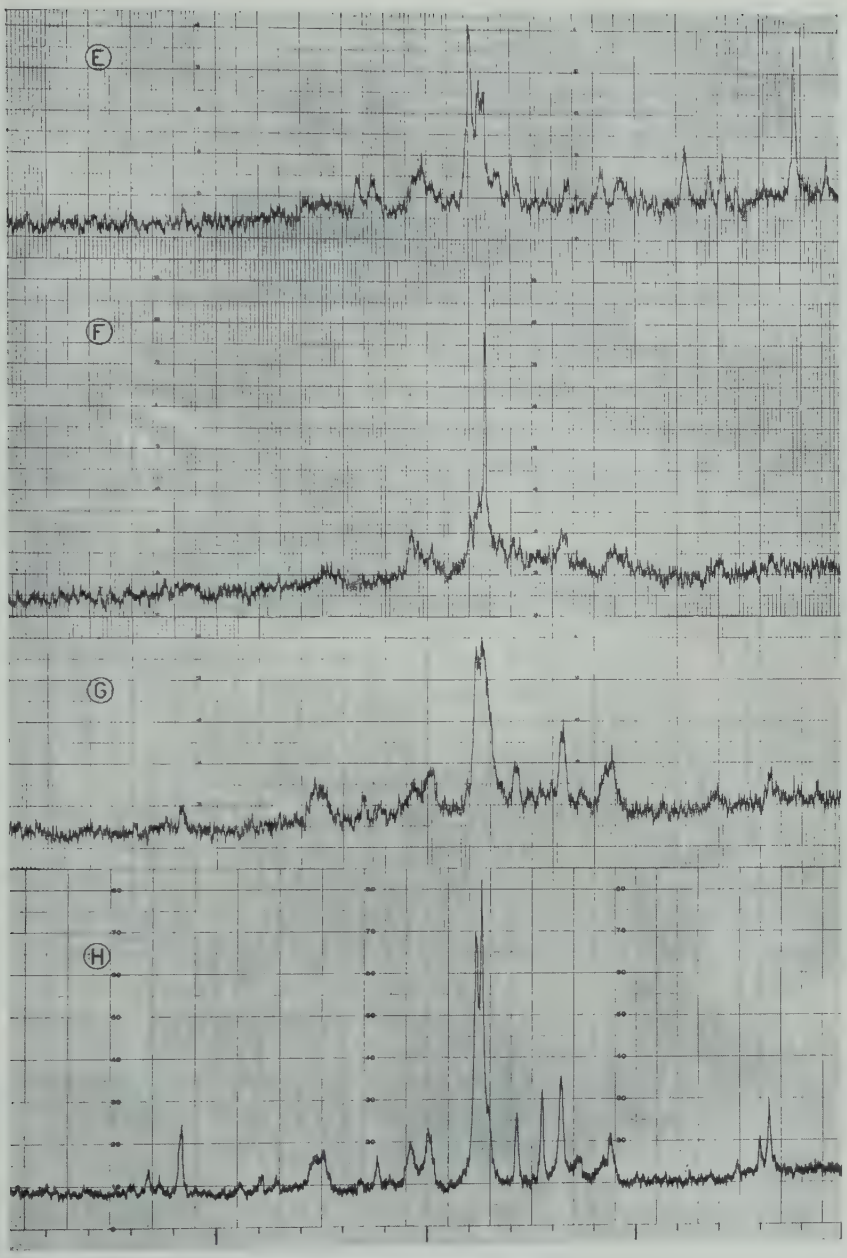


Fig. 5. — *Radiazione* CuK_{α}. *Zona compresa fra* 5 *e* 25°(-).

Diffrattogrammi di:

(E) Tufo giallo napoletano (2° periodo flegreo);
(F) Il medesimo campione (E), dopo trattamento termico alla temperatura di 500°C per 17 ore;
(G) Il medesimo campione (E), dopo trattamento termico alla temperatura di 900°C per 10 ore;
(H) Tufo grigio pipernoide (1° periodo flegreo).

caratteristiche dello spettro dell'ortoclasio (*). A tale conferma, riportiamo anche il diffrattogramma di un campione di tufo grigio pipernoide (H) (1° periodo di attività del vulcanismo flegreo).

Le polveri sottoposte al su ricordato trattamento, passanti allo staccio

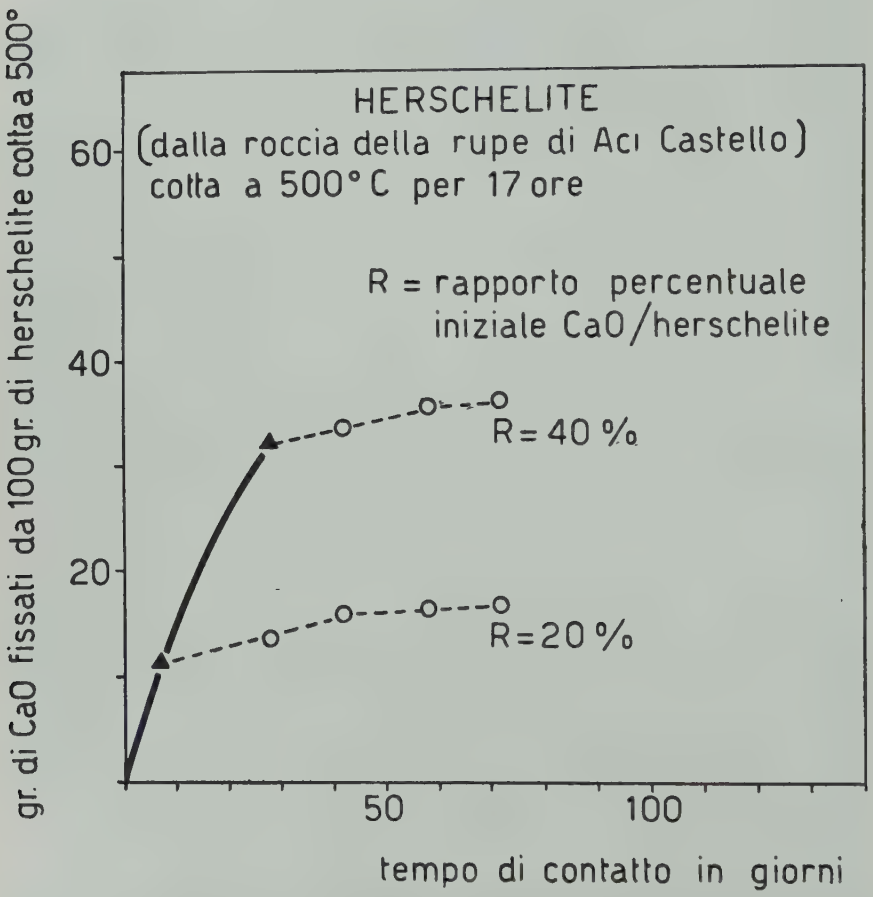


Fig. 6. — *Andamento del processo di fissazione della calce in funzione del tempo per parte del campione di herschelite, previamente trattato alla temperatura di* 500°C.
(per la spiegazione, cfr. fig. 2).

di 10.000 maglie/cm², sono state poste in contatto con soluzione satura di idrossido di calcio ed in fig. 6 è riportata la curva cinetica del processo di

---

*) In accordo con quanto posto in evidenza, il valore del residuo all'attacco acido-basico, eseguito con le modalità indicate in una precedente nota (Sersale R. *Genesi e costituz. ecc.* L. c. a nota 2), p. 191), sale dal 54,58%, per il tufo giallo napoletano previamente trattato a 500°C, all'87,69% per il medesimo campione preventivamente trattato a 900°C.

fissazione a partire dal campione di herschelite previamente trattato alla temperatura di 500°C. Il grafico è da paragonarsi con quello in fig. 2, relativo al comportamento, in identiche condizioni, dello stesso campione non trattato. Si constata che la « pozzolanicità » dell'herschelite non risulta influenzata dal trattamento termico al quale è stato sottoposto il campione.

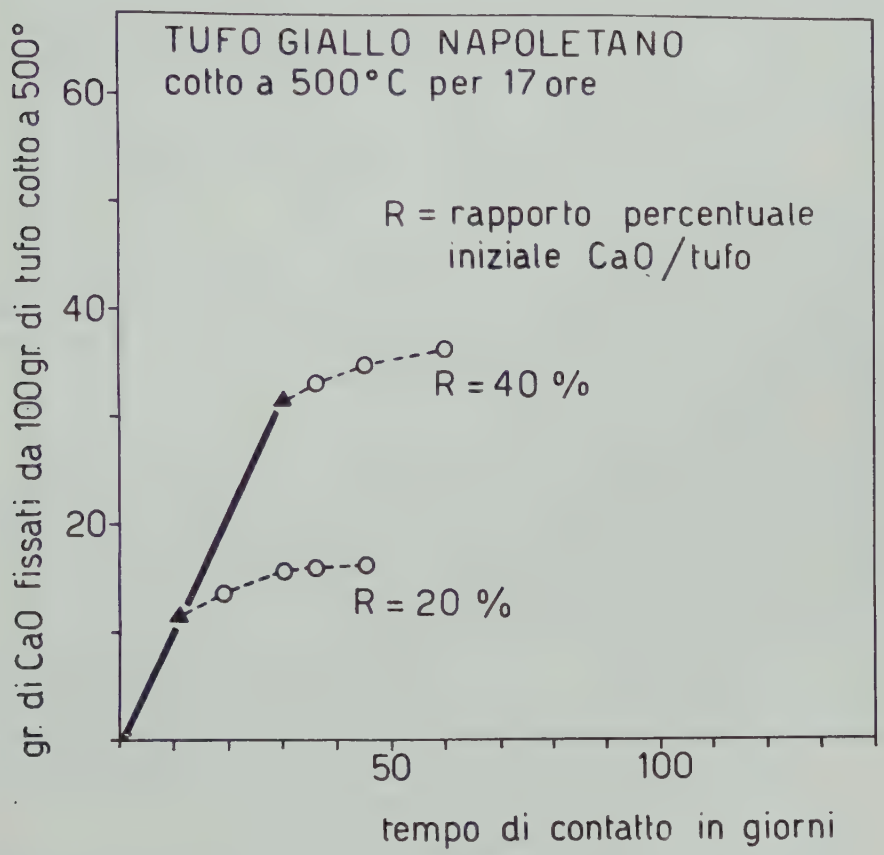


Fig. 7. — *Andamento del processo di fissazione della calce in funzione del tempo per parte del tufo giallo napoletano, previamente trattato alla temperatura di* 500°C. (Per la spiegazione, cfr. fig. 2).

Si deduce infatti dal grafico in oggetto che, anche questa volta, ad un tempo di contatto dell'ordine dei 25 giorni fa riscontro un quantitativo di calce fissata che è di oltre il 30%.

La fig. 7 si riferisce al comportamento in identiche condizioni sperimentali, del tufo giallo napoletano, preventivamente sottoposto a trattamento termico alla temperatura di 500°C. La curva cinetica è da paragonarsi con la corrispondente, riportata in fig. 3, relativa al medesimo campione non

trattato. Si constata che, in accordo con quanto rilevato per il minerale zeolitico, nemmeno la « pozzolanicità » del tufo giallo risente del trattamento termico al quale si è sottoposto il campione. Anche questa volta ad un tempo di contatto con la soluzione satura d'idrossido di calcio dell'ordine dei 30 giorni, corrisponde una fissazione pari ad oltre il 30% di calce.

Le osservazioni in microscopia elettronica sulle sospensioni acquose calce-herschelite o tufo giallo, preventivamente trattati a 500°C, hanno permesso inoltre di constatare la presenza degli stessi prodotti di neoformazione messi in luce, in analoghe condizioni sperimentali, a partire dal corrispondente materiale non trattato.

In tav. IV sono riportate le osservazioni eseguite su sospensioni identiche a quelle che hanno servito alle determinazioni analitiche delle quali ai grafici in figg. 6 e 7.

Le micrografie n.ri 19, 20 e 21 si riferiscono tutte ad osservazioni sui corpi di fondo di sospensioni: herschelite trattata a 500°C-calce.

Le micrografie n.ri 22, 23, e 24 si riferiscono invece a sospensioni: tufo giallo trattato a 500°C-calce. Tutte le micrografie di cui alla tav. IV sono state ottenute con sospensioni a rapporto percentuale iniziale calce/herschelite, o calce/tufo, uguale al 40%.

Le micrografie n.ri 19 e 22 sono state eseguite dopo 48 ore dalla preparazione delle relative sospensioni, trascorse in costante agitazione. Le soluzioni sono ancora sature di calce. È chiaramente riconoscibile la comparsa di strutture aghiformi. Le micrografie n.ri 20 e 23 sono state eseguite dopo 25 giorni dalla preparazione delle relative sospensioni. Le soluzioni sono ancora sature di calce. Molto evidenti i cristalli di habitus esagonale di alluminati di calcio idrati e le strutture fibrose, attribuite alla tobermorite.

Le micrografie n.ri 21 e 24 sono state ottenute dopo 40 giorni dalla preparazione delle relative sospensioni. Le soluzioni non sono più sature di calce. Per la sospensione di cui alla n. 21, il tenore di CaO della soluzione è di $\backsim$ 6,40 mMoli/lt; per la n. 24, di $\backsim$ 3,75 mMoli/lt. Assai ben delineati i cristalli di habitus esagonale di alluminati.

Le risultanze della sperimentazione analitica, in accordo con le indagini microscopiche, consentono pertanto di affermare che alle sensibili modificazioni strutturali prodotte dal trattamento termico alla temperatura di 500°C sull'herschelite e sul tufo giallo napoletano — modificazioni evidenziate con gli spettrogrammi delle figg. 1 e 5 — non fà riscontro riduzione alcuna dell'attività fissatrice della calce, attività che si esplica sempre per effetto della comparsa degli stessi composti di neoformazione.

Per quanto attiene alle corrispondenti indagini eseguite partendo da un campione di herschelite trattato preventivamente alla temperatura di 900°C, le risultanze dell'intera sperimentazione concordano nel segnalare una diminuita attività fissatrice della calce. È risultato infatti che ad un tempo di

contatto dell'ordine dei 60 giorni fa riscontro un quantitativo di calce fissata che è solo del 22 % circa. Il comportamento non sorprende in quanto il trattamento alla temperatura di 900°C, come evidenziato in fig. 1, comporta la distruzione della struttura zeolitica.

° ° °

Le risultanze della sperimentazione della quale si è dato conto in questa nota, convergono nell'indicare che:

1) l'herschelite — al pari del tufo giallo napoletano del quale costituisce il termine zeolitico predominante nella massa di fondo — possiede attività « pozzolanica » superiore alla stessa pozzolana flegrea;

2) l'attività « pozzolanica » dell'herschelite e del « tufo zeolitico » studiati è da porsi in relazione con la comparsa, a seguito della reazione con la calce, di prodotti di neoformazione, i quali, quanto a morfologia, sono del tutto simili a quelli osservabili nella reazione: pozzolana flegrea-calce;

3) i prodotti di neoformazione osservati presentano, a loro volta, una notevole somiglianza nell'aspetto con quelli osservati da Grudemo [17]) fra i prodotti d'idratazione del clinker di portland;

4) il trattamento termico dell'herschelite e del tufo giallo a temperature moderate (500°C) non influenza apprezzabilmente la loro attività « pozzolanica ». Incrementando la temperatura indicata si registra, di pari passo con la distruzione dell'assetto strutturale zeolitico, una reagibilità meno pronta nei rispetti della soluzione di idrossido di calcio;

5) la capacità di scambio basico, caratteristica peculiare delle zeoliti, esplica una funzione soltanto marginale nel fenomeno di fissazione della calce da parte dei materiali studiati.

Ringraziamo il Prof. P. Giordano Orsini per il valido aiuto offertoci nelle indagini al microscopio elettronico.

Napoli, Istituto di Chimica Industriale dell'Università.

Riassunto. — Si dà conto dei risultati ottenuti valutando l'attività « pozzolanica » dell'herschelite e del tufo giallo napoletano e raffrontando i dati ricavati con quelli rilevabili, in identiche condizioni sperimentali, per la pozzolana flegrea.

Si stabilisce che herschelite e tufo giallo manifestano attività « pozzolanica » superiore alla stessa pozzolana flegrea e che l'attitudine a fissare la calce che minerale e « tufo zeolitico » dimostrano, è dovuta solo in piccola parte alla capacità di scambio basico che essi possiedono e sostanzialmente alla comparsa di composti di neoformazione, a seguito della reazione con la soluzione d'idrossido di calcio. I detti composti di neoformazione sono poi del tutto simili, quanto a morfologia, a quelli che si generano nella reazione pozzolana flegrea-calce.

---

17) Grudemo A. L. c. a nota 10).

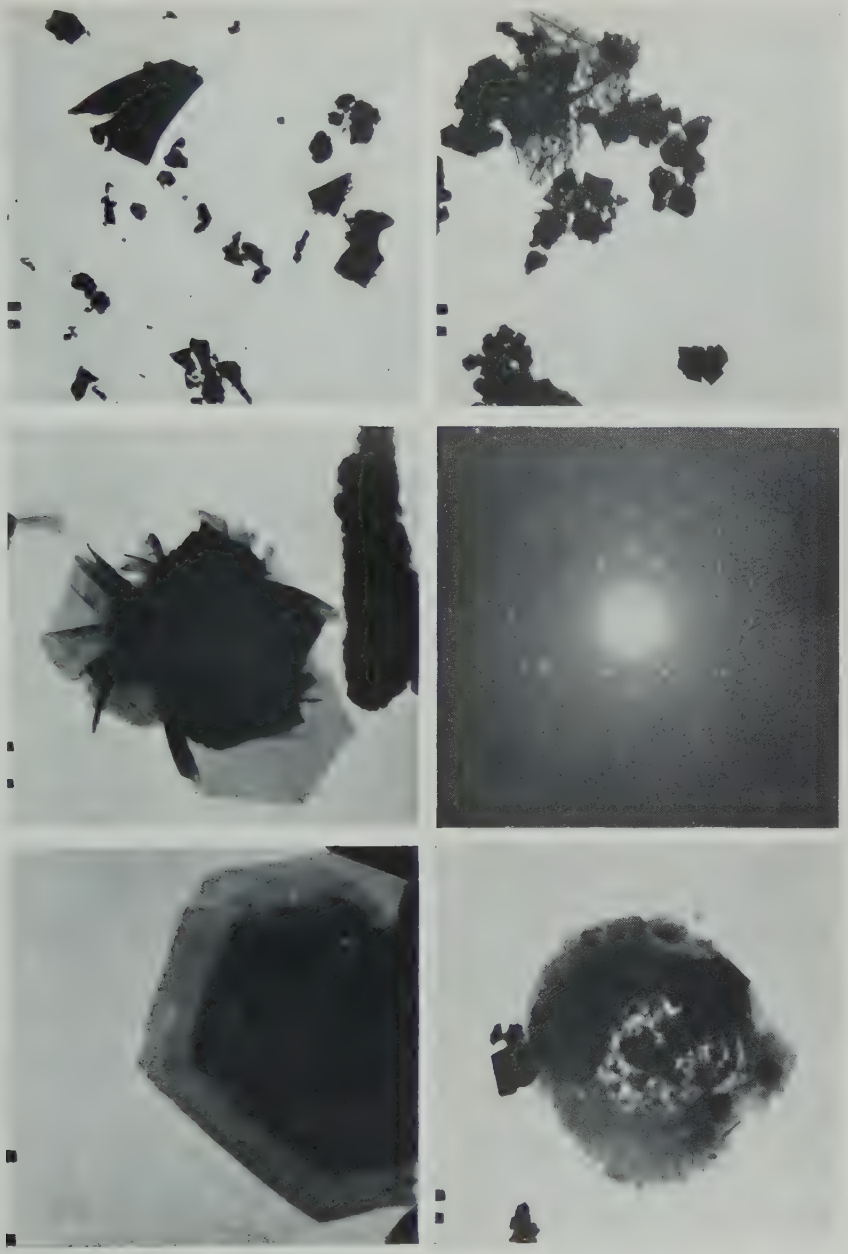
Si pone infine in luce che il trattamento termico a temperature moderate ($\leqslant$500°C) non influenza in maniera apprezzabile l'attività fissatrice della calce che herschelite e tufo giallo manifestano.

Summary. — An account for the results obtained by evaluating « pozzolanic » activity of the herschelite and of the napolitan yellow tuff, in comparison with that of the phlegraean pozzolana in the same experimental conditions, has been given by the authors.

It has been stated that herschelite and yellow tuff show « pozzolanic » activity higher than phlegraean pozzolana and that the property of combining with lime, pertaining to the mineral and to the « zeolitic tuff », is to be attributed mainly to the newly formed compounds which originate by the reaction with lime solution and much less to a simple base exchange.

The above mentioned newly formed compounds seem to be very similar — as for morphology — to those originating in the reaction between phlegraean pozzolana and lime.

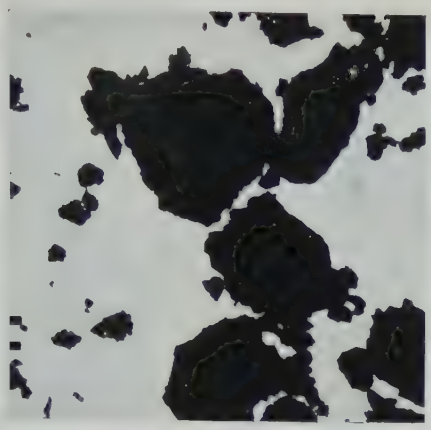
Moreover, thermal treatment at temperatures below 500°C does not appreciably affect the capacity of combining with lime that has been signaled for herschelite and for yellow tuff.



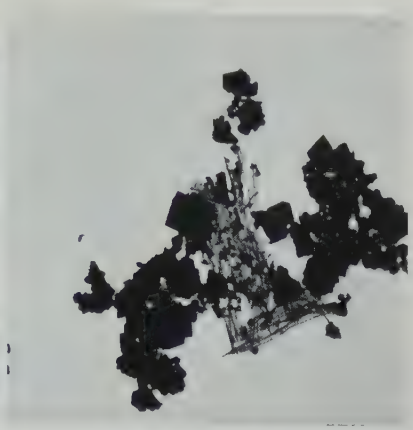
t = tempo intercorso tra la preparazione della sospensione e l'osservazione.
T = titolo di *CaO* della soluzione di contatto, al momento dell'allestimento del preparato, in mMoli/lt.

1) t = 0. T = 0.
2) t = 48 ore; T = ≃ 20,51.
3) t = 75 giorni; T = ≃ 7,31.
4) t = 75 giorni; T = ≃ 7,31.
5) t = 75 giorni; T = ≃ 7,31.
6) t = 98 giorni; T = ≃ 15,30.

7)

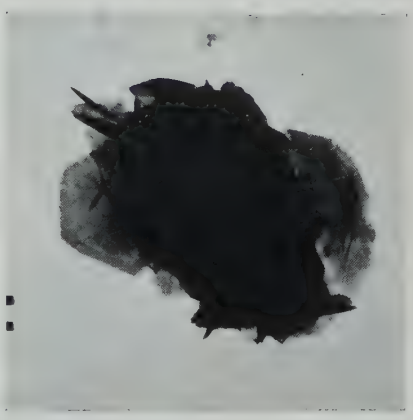


8)

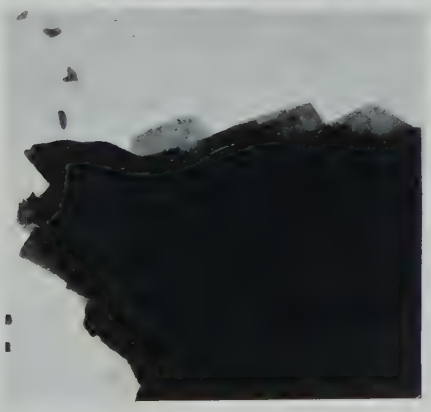


9)

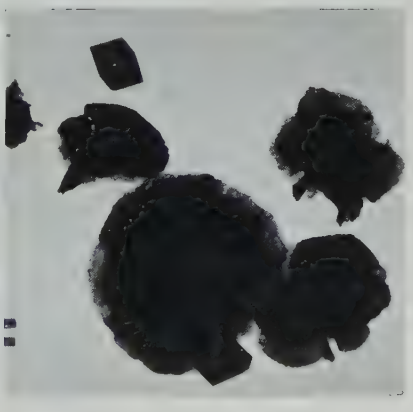
10)



11)



12)

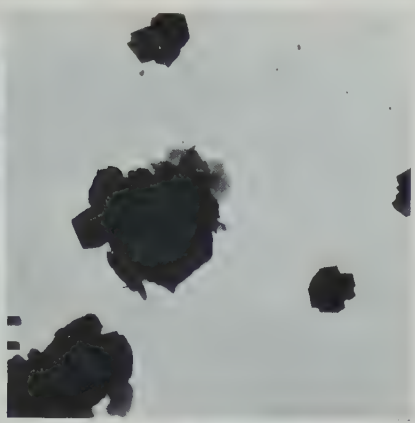


(Per t e T, cfr. tav. I).

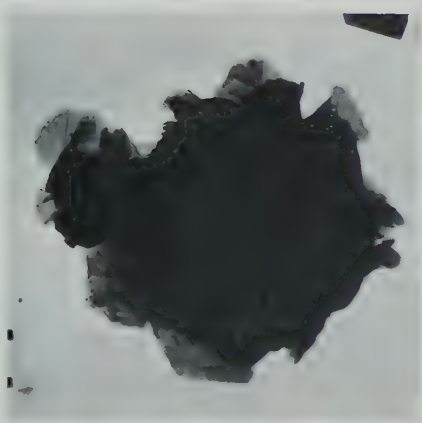
7) t = 0. T = 0.
8) t = 48 ore; T = ∽ 17,12.
9) t = 35 giorni; T = ∽ 2,50.
10) t = 75 giorni; T = ∽ 2,25.
11) t = 75 giorni; T = ∽ 2,25.
12) t = 98 giorni; T = ∽ 1,50.

13)

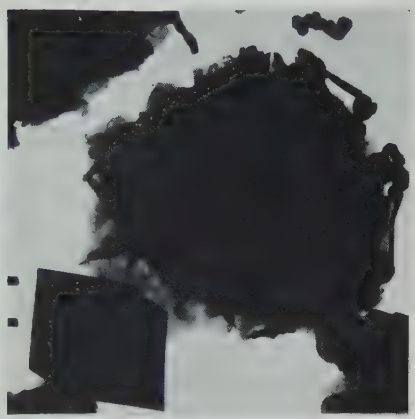
14)



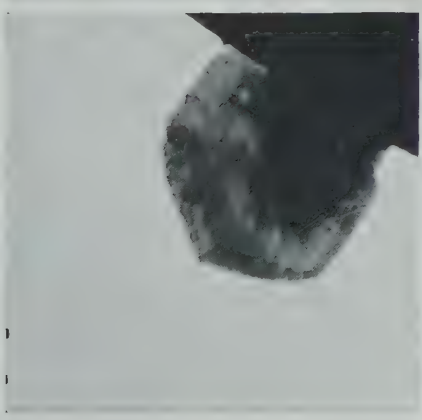
15)



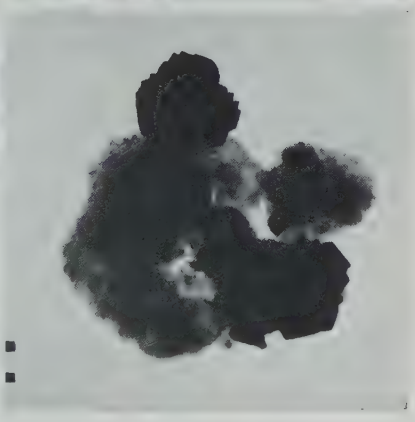
16)



17)



18)



(Per t e T, cfr. tav. I).

13) t = 0. T = 0.

14) t = 48 ore; T = ∽ 12,60 °).

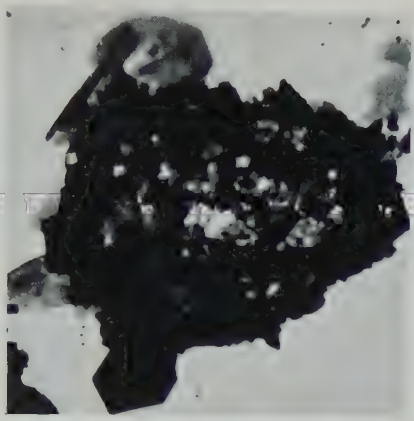
15) t = 14 giorni; T = ∽ 11,41.

16) t = 32 giorni; T = ∽ 10,87.

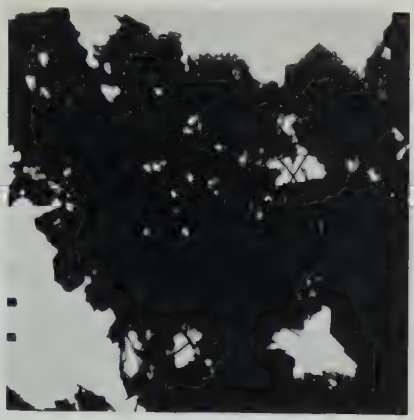
17) t = 32 giorni; T = ∽ 10,87.

18) t = 14 giorni; T = ∽ 12,87.

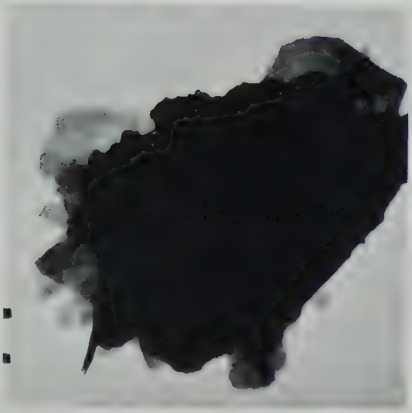
°) Si tien conto, evidentemente, dell'influenza esercitata dalla contemporanea presenza in soluzione degli alcali.



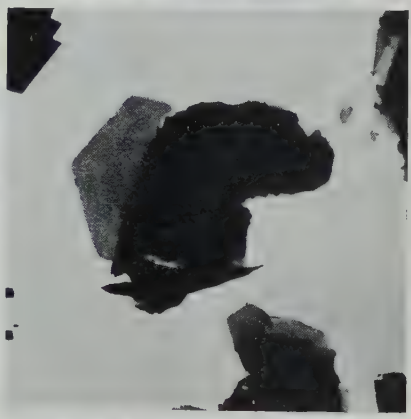
19)



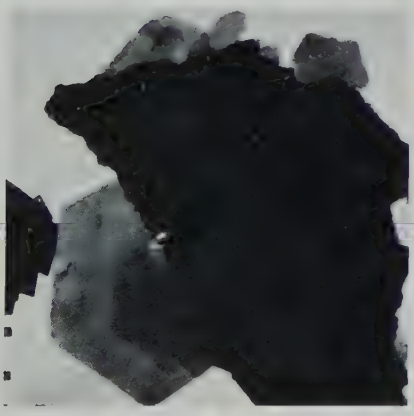
22)



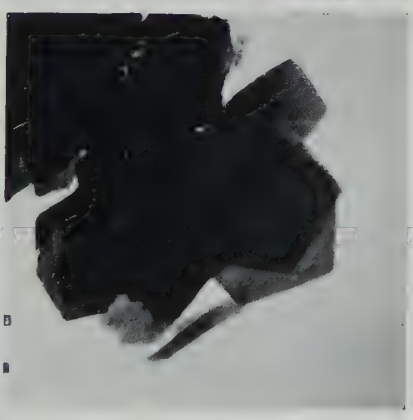
20)



23)



21)



24)

(Per t e T, cfr. tav. I).

19) t = 48 ore: T = 16,95.
20) t = 25 giorni; T = ∽ 12,0.
21) t = 40 giorni; T = ∽ 6,40.
22) t = 48 ore: T = ∽ 18,90.
23) t = 25 giorni; T = ∽ 15,10.
24) t = 40 giorni; T = ∽ 3,75.

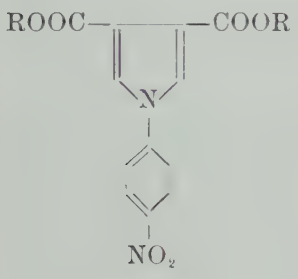
Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota XVIII (*)

Sintesi di acidi N-aril-pirrolcarbonici.

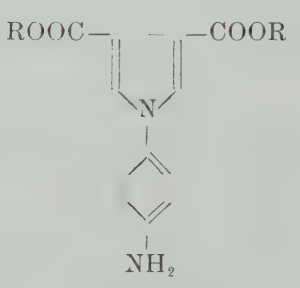
Nota del dott. **Mario Piattelli** *e del sig.* **Luigi Minale**, *presentata dal socio corrispondente* **R. A. Nicolaus**

(Adunanza del dì 4 giugno 1960)

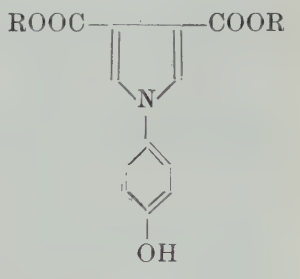
Nella precedente Nota [1] sono stati descritti alcuni derivati N-alchilici degli acidi 3,4-pirroldicarbossilico e 2,3,4-pirroltricarbossilico. Proseguendo nelle ricerche in questo campo sono stati preparati, secondo analoghi schemi di sintesi, i seguenti derivati N-arilici degli stessi acidi e relativi esteri metilici e etilici:



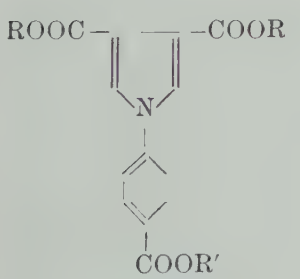
I $R = C_2H_5$
II $R = K$



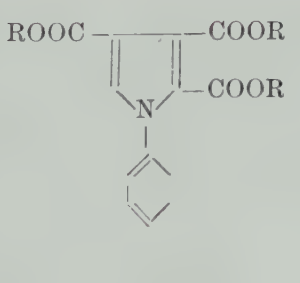
III $R = C_2H_5$



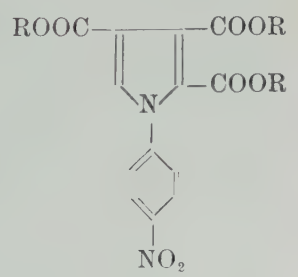
IV $R = C_2H_5$
V $R = H$



VI $R = C_2H_5$; $R' = H$
VII $R = C_2H_5$; $R' = CH_3$
VIII $R = R' = CH_3$

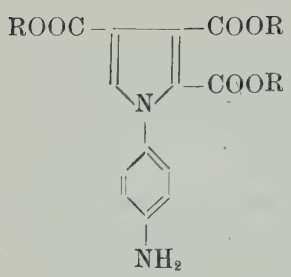


IX $R = C_2H_5$
X $R = H$
XI $R = CH_3$

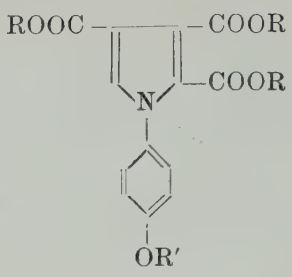


XII $R = C_2H_5$
XIII $R = H$
XIV $R = CH_3$

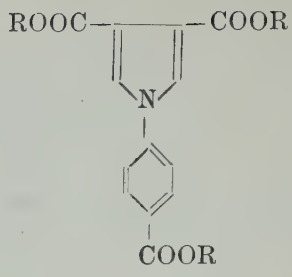
(*) Lavoro eseguito col contributo del C.N.R.



XV R = C_2H_5
XVI R = H
XVII R = CH_3



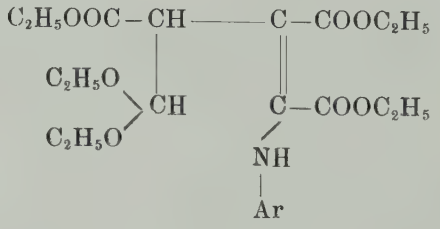
XVIII R = H; R′ = CH_3
XIX R = R′ = CH_3
XX R = R′ = H



XXI R = C_2H_5
XXII R = H
XXIII R = CH_3

La ciclizzazione dell'1-dietossimetil-2-formilsuccinato di etile con ammine aromatiche è stata eseguita nelle condizioni descritte da Kornfeld e Jones [2], mescolando una soluzione eterea del prodotto dicarbonilico con una soluzione alcoolica dell'ammina, evaporando i solventi sotto vuoto, e versando lentamente sotto agitazione il residuo oleoso in acido solforico conc. Dopo aver tenuto per 5 minuti a 40-45° la miscela si versa in acqua e ghiaccio ottenendosi così l'estere pirrolico, che in generale si separa allo stato solido e può essere purificato per cristallizzazione.

Per quanto riguarda la preparazione degli esteri 1-aril-2,3,4-pirroltricarbossilici, tentativi di condensazione dell'1-dietossimetil-2-etossalilsuccinato di etile con ammine aromatiche in presenza di acido solforico conc. hanno mostrato che i prodotti desiderati si formano solo con rese molto basse, poichè la maggior parte del prodotto dicarbonilico ciclizza a 3-idrossi-4,5-dicarbetossi-2-pirone, come era da attendersi in base a quanto già riferito da Kornfeld e Jones [2]. Allo scopo di favorire la formazione dell'enammina:



che si suppone essere il prodotto intermedio della condensazione [3], la soluzione alcoolica dei reagenti è stata tenuta a ricadere per due ore e dopo evaporazione del solvente si è proceduto alla condensazione come sopra. Le rese, pur essendo migliorate, sono sempre alquanto basse; anche in questo caso la formazione del 3-idrossi-4,5-dicarbetossi-2-pirone è predominante. Considerando questi risultati si è ritenuto preferibile evitare l'uso dell'acido solforico; risultati soddisfacenti si sono ottenuti per riscalda-

mento dei reagenti in acido acetico glaciale. Rese nettamente inferiori, seppure alquanto migliori di quelle avute nella condensazione con acido solforico, si sono ottenute per riscaldamento a 150° dei reagenti in assenza di solvente.

Gli esteri degli acidi 1-aril-3,4-pirroldicarbossilici si ottengono direttamente allo stato solido, invece quelli degli acidi 1-aril-2,3,4-pirroltricarbossilici si separano come olii, che vengono purificati per distillazione sotto vuoto e successiva cristallizzazione, ad eccezione di (XII) che si ottiene solido senza bisogno di una preventiva distillazione e dell'estere dell'acido 1-(p-metossifenil)-2,3,4-pirroltricarbossilico che è liquido a temperatura ambiente. Gli acidi sia della serie dicarbossilica che tricarbossilica si sono preparati per idrolisi dei corrispondenti esteri etilici con soluzione idroalcolica di idrossido di potassio al 10%; da questi per metilazione con diazometano si sono ottenuti i corrispondenti esteri metilici.

Non è stato possibile purificare sufficientemente gli acidi 1-(p-nitrofenil)-3,4-pirroldicarbossilico e 1-(p-carbossifenil)-3,4-pirroldicarbossilico a causa della loro insolubilità in tutti i comuni solventi, per cui il primo venne isolato e analizzato in forma di sale dipotassico diidrato, mentre il secondo allo stato grezzo venne trasformato nel corrispondente estere metilico per trattamento con diazometano.

Tutti i composti sintetizzati non copulano in ambiente alcalino con acido solfanilico diazotato eccetto quelli che hanno un ossidrile fenolico. La reazione di Ehrlich risulta per tutti negativa.

Parte sperimentale

1-(p-nitrofenil)-3,4-dicarbetossipirrolo (I).

A g 14,5 di 1-dietossimetil-2-formilsuccinato di etile grezzo disciolti in 20 cc di etere anidro si aggiunge una soluzione calda di g 6,7 di p-nitroanilina in 25 cc di etanolo anidro. Dopo pochi minuti si evaporano i solventi sotto vuoto riscaldando leggermente; l'olio bruno residuo si addiziona lentamente e sotto agitazione a 50 cc di H_2SO_4 conc., mantenendo la temperatura per 5 minuti a 40-45°. Dopo raffreddamento si versa la miscela in circa 300 cc di acqua e ghiaccio. Il precipitato giallo bruno viene raccolto e cristallizzato da etanolo; si ottengono g 8,5 (resa 54,3% del teorico) di (I) in lunghi aghi gialli, p. f. 154-155°.

All'analisi:

	trov. %:	C 57,56	H 4,75	N 8,53
per $C_{16}H_{16}O_6N_2$	calc. %:	C 57,83	H 4,85	N 8,43

La sostanza è solubile in acido acetico, molto poco solubile in benzene anche all'ebollizione, insolubile in acqua e in ligroina.

Sale dipotassico dell'acido 1-(p-nitrofenil)-3,4-pirroldicarbossilico (II).

Grammi 1 di (I) si sciolgono in 17 cc di una soluzione al 10% di KOH in etanolo al 50% e la soluzione viene bollita a ricadere per 5 ore. Dopo concentrazione sotto vuoto a piccolo volume per raffreddamento cristallizza, con rese quantitative, il sale (II). Si cristallizza da una miscela di KOH 2N e metanolo; il prodotto cristallizzato si lava ripetutamente con alcool metilico (aghi gialli). Si secca sotto vuoto su $CaCl_2$.

All'analisi:

	trov. %:	C 37,00	H 2,92	N 7,04
per $C_{12}H_6O_6N_2K_2.2H_2O$	calc. %:	C 37,11	H 2,58	N 7,21

Il sale (II) è molto solubile in acqua a freddo, insolubile nei solventi organici. Le soluzioni acquose si idrolizzano per riscaldamento con separazione del corrispondente acido.

1-(p-amminofenil)-3,4-dicarbetossipirrolo (III).

Grammi 0,5 di (I) disciolti in 30 cc di diossano vengono idrogenati a temperatura e pressione ambiente in presenza di g 0,05 di carbone palladiato. Dopo circa sei ore è stata assorbita la quantità teorica di H_2 e la riduzione è terminata. Si filtra per allontanare il catalizzatore e il liquido limpido incolore viene portato a secchezza. Il residuo oleoso (g 0,45; resa 99,5%) in breve tempo solidifica. Per cristallizzazione da etanolo acquoso si ottiene (III) in piccoli prismi incolori; p. f. 85-86°.

All'analisi:

	trov. %:	C 63,36	H 6,01	N 9,02
per $C_{16}H_{18}O_4N_2$	calc. %:	C 63,56	H 6,00	N 9,27

Il composto è solubile a freddo in acido acetico e benzolo, insolubile in ligroina. Il suo sale di diazonio copula in rosso vivo con β-naftolo in ambiente alcalino.

1-(p-idrossifenil)-3,4-dicarbetossipirrolo (IV).

Grammi 5 di 1-dietossimetil-2-formilsuccinato di etile grezzo si sciolgono in 8 cc di etere anidro e si aggiungono g 1,76 di p-amminofenolo sciolti in 15 cc di etanolo anidro. Si evaporano i solventi sotto vuoto riscaldando leggermente; il residuo oleoso viene aggiunto lentamente sotto agitazione a 25 cc di H_2SO_4 conc. e si mantiene la temperatura a 40-45° per 5 minuti. Versando la miscela in 200 cc di acqua e ghiaccio si separa un olio bruno

che viene estratto con due porzioni di etere di 150 cc. Gli estratti eterei riuniti si seccano su $CaCl_2$ e si allontana il solvente per distillazione a pressione ambiente. Si ottiene un olio molto viscoso (g 5) che non solidifica per la presenza di notevoli quantità di impurezze. La purificazione si esegue sciogliendo il grezzo in soluzione 2N di KOH e precipitando il sale potassico di (IV) per aggiunta di soluzione conc. di KOH. Il precipitato viene raccolto e disciolto in poca acqua; per acidificazione con HCl conc. precipita (IV) in cristalli incolori (g 1,75; resa 35% del teorico). Cristallizza da poco acetato di etile in lamine incolori, p. f. 118,5-119,5°.

All'analisi:

	trov. %:	C 63,60	H 5,94	N 4,63
per $C_{16}H_{17}O_5N$	calc. %:	C 63,36	H 5,65	N 4,62

La sostanza è solubile a caldo in etanolo, benzene; assai poco solubile in acqua anche all'ebollizione; insolubile in ligroina.

In ambiente alcalino copula in rosso vivo con acido solfanilico diazotato. Non dà colorazione con $FeCl_3$.

Acido 1-(p-idrossifenil)-3,4-pirroldicarbossilico (V).

Grammi 0,5 di (IV) disciolti in 10 cc di etanolo al 50% contenenti g 1 di KOH si riscaldano a ricadere per cinque ore. Si allontana la maggior parte dell'alcool; per acidificazione con HCl conc. si ottiene un precipitato microcristallino che viene raccolto e lavato per centrifugazione. Cristallizza da etanolo acquoso in sottili aghi incolori, p. f. 300-302° con dec. (resa 95% del teorico).

All'analisi:

	trov. %:	C 58,21	H 3,91	N 5,66
per $C_{12}H_9O_5N$	calc. %:	C 58,30	H 3,67	N 5,67

L'acido (V) è insolubile in acqua, acido acetico, benzene, ligroina anche all'ebollizione.

In ambiente alcalino copula in rosso vivo con acido solfanilico diazotato. Non dà colorazione con $FeCl_3$.

1-(p-carbossifenil)-3,4-dicarbetossipirrolo (VI).

A g 5 di 1-dietossimetil-2-formilsuccinato di etile grezzo disciolti in 10 cc di etere anidro si aggiungono g 2,3 di acido p-amminobenzoico in 20 cc di etanolo anidro. Operando come descritto per (I) si ottiene un precipitato

giallo che, purificato per cristallizzazione da etanolo, fornisce g 1,5 di (VI) puro (resa 28%) in lunghi aghi leggermente colorati in giallo, p. f. 236-237°.

All'analisi:

	trov. %:	C 61,58	H 5,32	N 4,28
per $C_{17}H_{17}O_6N$	calc. %:	C 61,63	H 5,17	N 4,23

Il composto è solubile a caldo in acido acetico, insolubile in acqua, benzene e ligroina.

1-(p-carbometossifenil)-3,4-dicarbetossipirrolo (VII).

Grammi 0,4 di (VI) disciolti in 15 cc di diossano, vengono addizionati di un eccesso di soluzione eterea di diazometano. Per evaporazione dei solventi si ottiene (VII) con rese quantitative. Cristallizza da etanolo in sottili aghi incolori che in breve tempo si trasformano in grosse lamine rettangolari, p. f. 111-112°.

All'analisi:

	trov. %:	C 62,64	H 5,61	N 3,98
per $C_{18}H_{19}O_6N$	calc. %:	C 62,60	H 5,55	N 4,06

La sostanza è solubile in acido acetico a freddo, in benzene e ligroina all'ebollizione, insolubile in acqua.

1-(p-carbometossifenil)-3,4-dicarbometossipirrolo (VIII).

Grammi 1,2 di (VI) vengono bolliti a ricadere per 6 ore con 20 cc. di KOH al 10%. Dopo raffreddamento, per acidificazione con HCl conc. si ottiene un precipitato colloidale (g 0,9), che non è stato possibile purificare perchè insolubile nei consueti solventi. Tale prodotto sospeso in etere reagisce con diazometano dando l'estere (VIII) (g 0,92) che cristallizza da etanolo in lunghi aghi incolori, p. f. 183-184°.

All'analisi:

	trov. %:	C 60,71	H 4,82	N 4,34
per $C_{16}H_{15}O_6N$	calc. %:	C 60,56	H 4,77	N 4,41

Il triestere (VIII) è solubile a freddo in acido acetico, a caldo in benzene; insolubile in acqua e ligroina.

1-fenil-2,3,4-tricarbetossipirrolo (IX).

Una soluzione di g 2,6 di anilina in 10 cc di acido acetico glaciale viene aggiunta a 5 g di 1-dietossimetil-2-etossalilsuccinato di etile grezzo. La mi-

scela viene riscaldata per un'ora a 100-110° e dopo raffreddamento viene versata in 100 cc di una soluzione 2N di Na_2CO_3 precedentemente raffreddata a 0°. Si separa un olio che viene estratto con 100 cc di cloroformio (in due porzioni).

Gli estratti cloroformici riuniti, lavati ripetutamente con HCl 2N e infine con acqua, vengono seccati su $CaCl_2$. Dopo aver allontanato il solvente, il residuo oleoso rosso bruno viene distillato sotto vuoto (2-3 mm) raccogliendo la frazione tra 270 e 280°. Si ottengono g 3,5 di prodotto oleoso che viene disciolto in 2 cc di etanolo; dalla soluzione, raffreddata a -15°, cristallizza lentamente (IX) in grossi prismi incolori (g 1,6; resa 33,4% del teorico), p. f. 44-45°.

All'analisi:

	trov. %:	C 63,57	H 6,09	N 3,97
per $C_{19}H_{21}O_6N$	calc. %:	C 63,50	H 5,89	N 3,90

Il prodotto è solubile a freddo in acido acetico e benzene, a caldo in acqua e ligroina.

Acido 1-fenil-2,3,4-pirroltricarbossilico (X).

Grammi 3,5 di (IX) distillato vengono saponificati con 35 cc di KOH idroalcolica al 10% nella maniera descritta per (V). Per acidificazione con HCl conc. si ottengono g 2 di (X) allo stato cristallino (resa 73,5%). Cristallizza da acido acetico in lamine, p. f. 272° con dec.

All'analisi:

	trov. %:	C 56,61	H 3,40	N 4,85
per $C_{13}H_9O_6N$	calc. %:	C 56,73	H 3,30	N 5,09

Il composto è solubile a caldo in etanolo, insolubile in acqua, benzene e ligroina.

1-fenil-2,3,4-tricarbometossipirrolo (XI).

Grammi 0,1 di (X) vengono trattati con diazometano allo stesso modo di (VII). Dopo allontanamento dei solventi si ottiene un olio che lentamente solidifica. Per cristallizzazione da metanolo si ottengono g 0,1 di (XI) in grosse lamine rombiche incolori (resa 88%); p. f. 136-137°.

All'analisi:

	trov. %:	C 60,64	H 4,89	N 4,39
per $C_{16}H_{15}O_6N$	calc. %:	C 60,56	H 4,77	N 4,41

La sostanza è solubile a caldo in acido acetico, benzene ed etanolo; insolubile in acqua e ligroina.

1-(p-nitrofenil)-2,3,4-tricarbetossipirrolo (XII).

Grammi 5 di 1-dietossimetil-2-etossalilsuccinato di etile vengono addizionati a una soluzione di g 3,66 di p-nitroanilina in 15 cc di acido acetico glaciale. Operando come descritto per (IX) si ottiene un olio insolubile in acqua, che viene estratto con 200 cc di etere (in due porzioni). Gli estratti eterei riuniti, lavati a fondo con HCl 2N e successivamente con acqua, vengono seccati su $CaCl_2$. Dopo allontanamento del solvente si ottiene un prodotto oleoso che col tempo solidifica. Cristallizzato due volte da etanolo si presenta in sottili aghi gialli, p. f. 118-119° (g 0,4; resa 7,5% del teorico).

All'analisi:

	trov. %:	C 56,66	H 5,01	N 6,88
per $C_{19}H_{20}O_8N_2$	calc. %:	C 56,43	H 4,99	N 6,93

Il triestere (XII) è solubile a freddo in acido acetico, assai poco in acqua e benzene anche all'ebollizione, solubile a caldo in ligroina.

Acido 1-(p-nitrofenil)-2,3,4-pirroltricarbossilico (XIII).

Da g 0,4 di (XII) idrolizzati come descritto per (X), si ottengono g. 0,3 di (XIII) (resa 95%). Cristallizza da acqua in piccoli prismi giallo chiaro, p. f. 305° con dec.

All'analisi:

	trov. %:	C 48,52	H 2,81	N 8,73
per $C_{13}H_8O_8N_2$	calc. %:	C 48,76	H 2,52	N 8,75

La sostanza è solubile a caldo in etanolo e acido acetico, insolubile in benzene e ligroina.

1-(p-nitrofenil)-2,3,4-tricarbometossipirrolo (XIV).

A una sospensione di g 0,3 di (XIII) in 20 cc di etere si aggiunge un eccesso di diazometano. Per evaporazione dell'etere si ottiene (XIV) con rese quantitative; cristallizza da etanolo in sottili aghi giallo chiaro, p. f. 142-144°.

All'analisi:

	trov. %:	C 53,27	H 4,15	N 7,86
per $C_{16}H_{14}O_8N_2$	calc. %:	C 53,04	H 3,90	N 7,73

Il composto è solubile a freddo in benzene, a caldo in acido acetico, insolubile in acqua e ligroina.

1-(p-amminofenil)-2,3,4-tricarbetossipirrolo (XV).

Grammi 0,400 di (XII) disciolti in 30 cc di etanolo, vengono idrogenati a temperatura e pressione ambiente in presenza di g 0,04 di carbone palladiato. Dopo circa un'ora è stata assorbita la quantità teorica di H_2 e la riduzione è terminata. Si allontana il catalizzatore e si porta a secco ottenendo g 0,367 (resa 99%) di (XV) già praticamente puro. Cristallizza da benzene in piccoli prismi incolori, p. f. 153-154°.

All'analisi:

	trov. %:	C 61,23	H 6,07	N. 7,68
per $C_{19}H_{22}O_6N_2$	calc. %:	C 60,95	H 5,92	N 7,48

La sostanza è solubile in etanolo e in acido acetico a freddo, insolubile in acqua e ligroina anche a caldo.

Il suo sale di diazonio copula in rosso vivo con β-naftolo in ambiente alcalino.

Acido 1-(p-amminofenil)-2,3,4-pirroltricarbossilico (XVI).

Da g 0,125 di (XV) idrolizzati in condizioni analoghe a quelle descritte per (X) si ottengono g 0,100 di (XVI) (resa 95%). Cristallizza da acqua in prismi incolori, p. f. 270-272° con dec.

All'analisi:

	trov. %:	C 48,13	H 4,51	N 8,66
per $C_{13}H_{10}O_6N_2.2H_2O$	calc. %:	C 47,85	H 4,33	N 8,59

L'acido (XVI) è solubile a caldo in etanolo e in acido acetico, insolubile in benzene e in ligroina.

Il suo sale di diazonio copula in rosso vivo con β-naftolo in ambiente alcalino.

1-(p-amminofenil)-2,3,4-tricarbometossirrolo (XVII).

Si prepara da (XIV) con rese del 98% in maniera analoga a (XV). Cristallizza da poco benzene in piccoli prismi incolori, p. f. 168-170°.

All'analisi:

	trov. %:	C 57,82	H 4,99	N 8,30
per $C_{16}H_{16}O_6N_2$	calc. %:	C 57,83	H 4,85	N 8,43

Il prodotto è alquanto solubile a freddo in etanolo e in acido acetico, insolubile in acqua e in ligroina.

Il suo sale di diazonio si comporta con il β-naftolo come (XV) e (XVI).

Acido 1-(p-metossifenil)-2,3,4-pirroltricarbossilico (XVIII).

Grammi 10 di 1-dietossimetil-2-etossalilsuccinato di etile vengono fatti reagire con g 5,4 di p-anisidina in acido acetico glaciale come già descritto per (IX). Il prodotto di reazione viene distillato sotto vuoto e la frazione p. e. 265-270° (2 mm) idrolizzata come più volte indicato: si ottengono g 5,5 di (XVIII). Cristallizza da acido acetico (g 4,35; resa 53,7%) in prismi incolori, p. f. 232-233° con dec.

All'analisi:

	trov. %:	C 55,26	H 3,81	N 4,85
per $C_{14}H_{11}O_7N$	calc. %:	C 55,08	H 3,63	N 4,59

L'acido (XVIII) è molto solubile in etanolo, insolubile in benzene e ligroina.

1-(p-metossifenil)-2,3,4-tricarbometossipirrolo (XIX).

Per metilazione di (XVIII) con diazometano si ottiene (XIX) che cristallizza da poco etanolo in lamine incolori, p. f. 80,5-81,5°.

All'analisi:

	trov. %:	C 58,48	H 5,01	N 4,13
per $C_{17}H_{17}O_7N$	calc. %:	C 58,79	H 4,93	N 4,03

La sostanza è solubile in acido acetico e in benzene, poco in acqua.

Acido 1-(p-idrossifenil)-2,3,4-pirroltricarbossilico (XX).

Grammi 0,3 di (XVIII) vengono aggiunti a una soluzione di g 0,7 di $AlCl_3$ in 20 cc di nitrobenzene e riscaldati per un'ora a 120-130°. Si distilla il nitrobenzene in corrente di vapore e dopo raffreddamento per acidificazione con HCl conc. lentamente si separa un precipitato cristallino che viene analizzato mediante cromatografia su carta (fase mobile: Propanolo-Ammoniaca 33%-Acqua 60 : 30 : 10). Il cromatogramma osservato a luce U. V. mostra due macchie di cui una a fluorescenza azzurra ($R_f = 0,46$) e l'altra scura ($R_f = 0,13$). La prima viene per confronto identificata con (XVIII); la seconda dovuta a (XX) può essere visualizzata a differenza dell'altra spruzzando il cromatogramma con acido solfanilico diazotato e NaOH 2N (colorazione rossa). Le due sostanze, che presentano solubilità assai simili, possono essere agevolmente separate per cromatografia su carta Whatman 3 mm (metodo discendente; fase mobile: Propanolo - Ammoniaca 33% - Acqua 60 : 30 : 10; cammino percorso dal solvente circa 20 cm). La zona contenente

(XX), localizzata osservando il cromatogramma a luce U. V. o sviluppando una sottile striscia con acido solfanilico diazotato e NaOH 2N, si eluisce con acqua (circa 25 cc).

L'eluato viene fatto passare attraverso una piccola colonna di resina cationica fortemente acida (Dowex 50 W-X). La soluzione acquosa, che ora

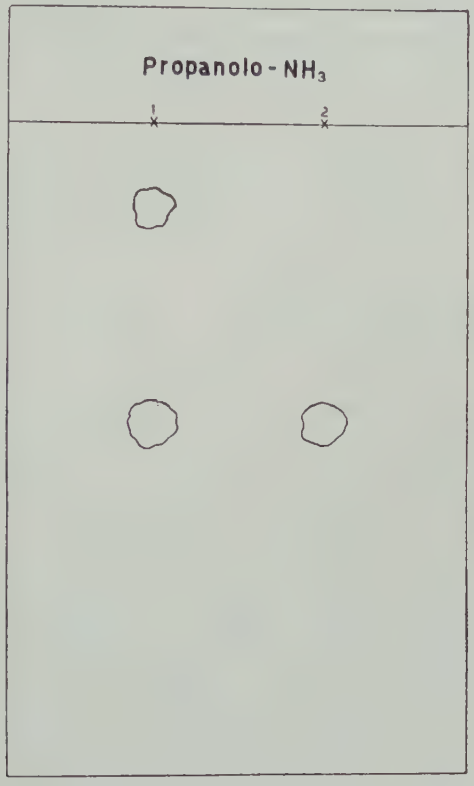


Fig. 1.

contiene l'acido libero (XX), viene portata a secco sotto vuoto; il residuo solido si cristallizza da acido acetico: g 0,1 (resa 36%) di (XX) cromatograficamente puro in prismi incolori, p. f. 235-236° con dec.

All'analisi:

	trov. %:	C 53,59	H 3,38	N 4,95
per $C_{13}H_9O_7N$	calc. %:	C 53,61	H 3,12	N 4,81

La sostanza è molto solubile in etanolo, insolubile in benzene e in ligroina.

1-(p-carbetossifenil)-2,3,4-tricarbetossipirrolo (XXI).

Grammi 5 di 1-dietossimetil-2-etossalisuccinato di etile e g 4 di p-amminobenzoato di etile vengono fatti reagire in acido acetico, come per (IX). Il residuo oleoso ottenuto per allontanamento del cloroformio si distilla raccogliendo la frazione p. e. 275-290° (2 mm): g 3,1 di olio molto viscoso. Si purifica per cristallizzazione da poco etanolo ottenendo g 1,6 (resa 28% del teorico) di (XXI) in sottili aghi incolori, p. f. 99-100°.

All'analisi:

	trov. %:	C 61,43	H 6,00	N 3,34
per $C_{22}H_{25}O_8N$	calc. %:	C 61,24	H 5,84	N 3,25

Il composto è solubile in benzene e in acido acetico a freddo, a caldo in ligroina, insolubile in acqua.

Acido 1-(p-carbossifenil)-2,3,4-pirroltricarbossilico (XXIII).

Grammi 1,6 di (XXI) vengono idrolizzati con KOH idroalcolica come più volte descritto. Per acidificazione con HCl conc. si ottiene un precipitato giallo bruno (g 1,4), che cristallizza da acqua fornendo g 1,1 di prodotto cristallino incolore. Poichè questo per calcinazione lascia un residuo con reazione alcalina e d'altra parte è solubile in $NaHCO_3$ con sviluppo di CO_2 deve trattarsi di un sale acido di potassio. Per acidificazione con acidi minerali di soluzioni acquose di tale sale si ottiene un precipitato cristallino che si rivela essere il prodotto di partenza e non il corrispondente acido. Questo ultimo può essere invece facilmente ottenuto per scambio ionico con una resina fortemente acida. Una soluzione satura del suddetto sale viene fatto passare attraverso una piccola colonna (diametro 1,5 cm; altezza cm 10) di resina Dowex 50 W-X. L'eluato si concentra a piccolo volume (circa 3 cc) e per aggiunta di HCl conc. si separa (XXII) in aghi incolori con una molecola di acqua di cristallizzazione: g 0,78 (resa 60%). Non fonde sotto 300°.

All'analisi:

	trov. %:	C 49,75	H 3,42	N 3,92
per $C_{14}H_9O_8N.H_2O$	calc. %:	C 49,86	H 3,29	N 4,15

La sostanza è molto solubile in acqua a freddo, a caldo in acido acetico, insolubile in benzene e ligroina.

Per aggiunta di una soluzione satura di KCl ad una soluzione acquosa di (XXII) precipita un sale acido di potassio con identiche proprietà di quello

sopra descritto che cristallizza da acqua in sottili aghi incolori. L'analisi dimostra trattarsi di un sale monopotassico con una molecola d'acqua che non perde per essiccamento sotto vuoto su P_2O_5.

All'analisi:

	trov. %:	C 44,87	H 2,75	N 3,68
per $C_{14}H_8O_8N.H_2O$	calc. %:	C 44,79	H 2,69	N 3,73

1-(p-carbometossifenil)2,3,4-tricarbometossipirrolo (XXIII).

Si ottiene con rese quantitative, per metilazione con diazometano di (XXII). Cristallizza da etanolo in piccoli prismi incolori, p. f. 175-176°.

All'analisi:

	trov. %:	C 57,56	H 4,66	N 3,86
per $C_{18}H_{17}O_8N$	calc. %:	C 57,60	H 4,57	N 3,73

L'estere (XXIII) è solubile in benzene a freddo, a caldo in acido acetico, insolubile in acqua e ligroina.

Cromatografia su carta

Le cromatografie sono state eseguite su carta Whatman N 1, con tecnica discendente. Il cammino medio percorso dal solvente è stato di 25 cm circa. Gli esteri sono stati portati su carta in soluzione alcolica, gli acidi insolubili in acqua o in alcool come sali ammonici.

Le macchie possono essere localizzate osservando il cromatogramma a luce U. V.; alcune mostrano intensa fluorescenza, altre si presentano come macchie scure su fondo chiaro. I composti con gruppo amminico primario possono essere visualizzati spruzzando il cromatogramma con una soluzione diluita di $NaNO_2$, quindi con HCl N e infine con una soluzione di β-naftolo in NaOH 2N (macchie rosse per (III) e per (XVI) e arancio per (XV) e per (XVII).

I composti con ossidrile fenolico (IV), (X), (XX) possono anche essere messi in evidenza spruzzando il cromatogramma con una soluzione diluita di sale di diazonio dell'acido solfanilico e successivamente con NaOH N (macchie rosso arancio).

Le fasi mobili usate sono state le seguenti:

A) Butanolo-Acido acetico-Acqua (60 : 15 : 25)
B) Etanolo-Ammoniaca 33%-Acqua (80 : 4 : 16)
C) Propanolo-Ammoniaca 33%-Acqua (60 : 30 : 10)

Composto	U. V.	R_f		
		A	B	C
I	macchia scura	0,93	0,79	0,92
II	macchia scura	0	0	0
III	fluor. verde	0,89	0,88	0,88
IV	fluor. rosa	0,88	0,89	0,88
V	fluor. rosa	0,62	0,65	0,56
VI	fluor. blu	0,90	0,82	0,85
VII	fluor. azzurra	0,92	0,89	0,93
VIII	fluor. azzurra	0,92	0,89	0,93
IX	macchia scura	0,95	0,91	1,00
X	macchia scura	0,68	0,34	0,33
XI	macchia scura	0,92	0,87	1,00
XII	macchia scura	0,91	0,87	1,00
XIII	macchia scura	0,65	0,27	0,33
XIV	macchia scura	0,91	0,87	1,00
XV	fluor. verde	0,88	0,91	1,00
XVI	fluor. rosa	0,45	0,27	0,17
XVII	fluor. verde	0,85	0,87	1,00
XVIII	fluor. azzurra	0,67	0,42	0,46
XIX	macchia scura	0,92	0,89	1,00
XX	macchia scura	0,54	0,24	0,13
XXI	macchia scura	1,00	0,91	1,00
XXII	macchia scura	0,60	0,11	0,39
XXIII	macchia scura	1,00	0,86	1,00

Napoli, Istituto di Chimica Organica dell'Università, maggio 1960.

Riassunto. — Si descrive la sintesi di acidi N-aril-3,4-pirroldicarbossilici e N-aril-2,3,4-pirroltricarbossilici e relativi esteri etilici e metilici. Tali composti sono preparati allo scopo di studiarne le proprietà farmacologiche.

Summary. — N-aryl-3,4-dicarbethoxypyrroles have been prepared by reaction of diethyl 1-diethoxymethyl-2-formylsuccinate with aromatic amines using sulphuric acid as condensing agent; by alkaline hydrolysis of these esters, the corresponding acids have been obtained. N-aryl-2,3,4-tricarbethoxyrroles have been synthesized by reaction of diethyl 1-diethoxymethyl-2-ethoxalylsuccinate with the same aromatic amines in acetic acid; hydrolysis of the esters yielded the corresponding acids. N-aryl-3,4-dicarbomethoxypyrroles and N-aryl-2,3,4-tricarbomethoxypyrroles have been obtained from the corresponding acids by reaction with diazomethane. These compounds have been synthesized in order to test their pharmacological properties.

BIBLIOGRAFIA

[1] Piattelli M., Di Prisco G. *Sugli acidi pirrolcarbonici*, Nota XVII, *Sintesi di acidi N-alchil-pirrolcarbonici*, Rend. Acc. Sc. fis. e mat., Napoli, (1950).

[2] Kornfeld E. C., Jones R. G. *The synthesis of Furan, Thiophene, and Pyrrole-3,4-dicarboxylic esters*. J. Org. Chem., **19**, 1671, (1954).

[3] Jones R. G. *2,3-Furan, Pyrrole and Thiophenecarboxylic Acids*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4069, (1955).

Nuovi coloranti a dispersione.

Nota V. Coloranti stirilici contenenti gruppi uretanici.

Nota del dott. **Bruno J. R. Nicolaus**, *presentata dal socio* **Giovanni Malquori**

(Adunanza del dì 4 giugno 1960)

Nelle nostre precedenti note (*), abbiamo descritto la sintesi e le proprietà di monoazoici (1, 2, 4) e di intermedi sostituiti da gruppi uretanici alifatici od aromatici [3].

Il gruppo uretanico introdotto da noi in coloranti a dispersione, ne aumenta decisamente l'affinità per l'acetilcellulosa, le fibre poliestere e poliammidiche, ne determina l'eccellente solidità al lavaggio contribuendo inoltre alla solidità alla luce.

Nell'ambito di ulteriori ricerche in questo campo allo scopo di ottenere coloranti di altre gradazioni di colore e grande purezza di tonalità e con simili proprietà tintorie abbiamo sintetizzato una serie di composti stirilici anche essi sostituiti da gruppi uretanici.

Sulle relazioni intercorrenti tra costituzione chimica e comportamento ottico di questi composti riferiremo dettagliatamente in una prossima nota.

I prodotti elencati nella Tabella I sono stati sintetizzati in ottima resa in soluzione alcoolica per condensazione dell'aldeide corrispondente con un composto contenente un gruppo metilenico attivato, in presenza di piperidina o dimetilammina.

Le aldeidi in questione sono state sintetizzate secondo una variazione dei due metodi di Vilsmeier e Campaigne per azione di dimetilformammide ed ossicloruro di fosforo sull'ammina terziaria. Alle condizioni di reazione da noi scelte si riesce ad ottenere le aldeidi con rese del 65-90% della teoria, senza che il gruppo uretanico venga aggredito.

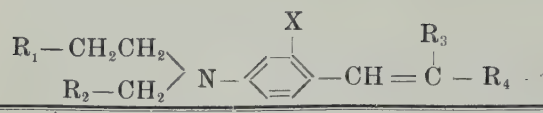
L'isolamento delle aldeidi allo stato puro, lavoro piuttosto laborioso ed accompagnato da notevoli perdite, non è necessario dato che anche con le aldeidi allo stato grezzo si ottengono i prodotti stirilici ricercati.

Questi cristallizzano infatti spesso già a caldo, mentre i prodotti di reazione secondari restano in soluzione e possono venire separati per semplice filtrazione.

---

*) Nota IV. Rend. Acc. Sc. Fis. Mat. [4] XXVII, 142 (1960).

TABELLA I.



Nr.	R_1	R_2	R_3	R_4	X
1	C_6H_5NHCOO	CH_3	CN	$SO_2—C_6H_4—CH_3$ (p)	H
2	id.	CH_3	CN	$SO_2—C_6H_5$	CH_3
3	id.	CH_3	CN	$SO_2—C_6H_4—CH_3$ (p)	CH_3
4	id.	CH_3	CN	$SO_2—C_6H_4—Cl$ (p)	CH_3
5	id.	CH_3	CN	$SO_2—C_6H_3Cl_2$ (p,m)	CH_3
6	id.	CH_3	CN	SO_2-naftil (ß)	CH_3
7	id.	CH_3	CN	SO_2-5,6,7,8-tetra-idronaftil	CH_3
8	id.	$C_6H_5NHCOOCH_2$	CN	$SO_2—C_6H_5$	CH_3
9	id.	CH_3	CN	id.	OCH_3
10	id.	H	CN	CN	H
11	id.	CH_3	CN	CN	H
12	id.	CH_3	$COCH_3$	$COCH_3$	H
13	id.	CH_3	CN	$COOCH_3$	CH_3
14	id.	CH_3	CN	CN	CH_3
15	id.	CH_3	CN	SO_2CH_3	CH_3
16	CH_3CH_2NHCOO	CH_3	CN	$COOCH_3$	CH_3
17	CH_3CH_2OCONH	CH_3	CN	$COOCH_3$	CH_3

(DIF = Dimetilformammide)

P.F. in °C	Spettri in DIF			Formula brutta e P. M.	Analisi elementare in %
	λ_{max}	ε°	ε		
122°	438	149	5,14	$C_{27}H_{27}O_4N_3S = 489,5$	Calc. C 66,4 H 5,5 N 8,6 S 6,54 Trov. C 66,3 H 5,7 N 8,4 S 6,3
142°	439	110	5,86	$C_{27}H_{27}O_4N_3S = 489,5$	Calc. C 66,4 H 5,5 N 8,6 S 6,54 Trov. C 66,5 H 5,6 N 8,8 S 6,5
149°	440	111	5,6	$C_{28}H_{29}O_4N_3S = 503$	Calc. C 66,8 H 5,76 N 8,35 S 6,36 Trov. C 66,7 H 6,0 N 8,4 S 6,7
126°	445	102	5,35	$C_{27}H_{26}O_4N_3SCl = 523,9$	Calc. C 62,1 H 4,96 N 8,02 Cl 6,79 Trov. C 62,0 H 5,1 N 7,8 Cl 6,6
157°	450	103	5,75	$C_{27}H_{25}O_4N_3Cl_2S = 558,46$	Calc. C 58,1 H 4,5 N 7,54 Cl 12,7 Trov. C 58,3 H 4,4 N 7,8 Cl 12,5
134°	445	92	4,94	$C_{31}H_{29}O_4N_3S = 539,6$	Calc. C 69,1 H 5,38 N 7,8 S 5,94 Trov. C 69,0 H 5,5 N 8,0 S 6,3
146°	440	97	5,25	$C_{31}H_{33}O_4N_3S = 543,6$	Calc. C 68,5 H 6,07 N 7,7 S 5,9 Trov. C 68,8 H 6,2 N 7,9 S 6,3
170°	437	32	2,0	$C_{31}H_{32}O_6N_4S = 624,68$	Calc. C 65,5 H 5,14 N 8,99 S 5,14 Trov. C 65,5 H 5,3 N 9,2 S 5,4
107°	437	71	3,8	$C_{27}H_{27}O_5N_3S = 505,5$	Calc. C 64,1 H 5,34 N 8,31 S 6,33 Trov. C 63,9 H 5,5 N 8,2 S 6,4
142°	438	149	5,14	$C_{20}H_{18}O_2N_4 = 346,37$	Calc. C 69,4 H 5,20 N 16,2 Trov. C 69,4 H 5,3 N 16,4
136°	439	132	4,77	$C_{21}H_{20}O_2N_4 = 360,40$	Calc. C 70,0 H 5,55 N 15,55 Trov. C 69,7 H 5,8 N 15,3
60°	340	116	4,57	$C_{23}H_{26}O_4N_2 = 394,4$	Calc. C 70,1 H 6,6 N 7,11 Trov. C 70,1 H 6,5 N 7,4
126°	429	100	4,06	$C_{23}H_{25}O_4N_3 = 407,4$	Calc. C 67,8 H 6,14 N 10,3 Trov. C 67,9 H 6,0 N 10,5
143°	446	121	5,4	$C_{22}H_{22}O_2N_4 = 374,4$	Calc. C 70,6 H 5,88 N 14,98 Trov. C 70,8 H 5,9 N 15,2
142°	430	100	5,1	$C_{22}H_{25}O_4N_3S = 427,5$	Calc. C 61,7 H 5,9 N 9,8 S 7,48 Trov. C 61,9 H 6,1 N 9,9 S 7,7
114°	429	113	4,07	$C_{19}H_{25}O_4N_3 = 359,4$	Calc. C 63,5 H 6,96 N 11,69 Trov. C 63,5 H 7,1 N 11,9
119°	441	123	4,41	$C_{19}H_{25}O_4N_3 = 359,4$	Calc. C 63,5 H 6,96 N 11,69 Trov. C 63,2 H 7,2 N 11,6

Anche per azione di N-metil-N-formil-anilina ed ossicloruro di fosforo secondo il classico metodo di Vilsmeier (5-8) si formano le aldeidi in questione in buona resa. Secondo questo metodo si forma però nel corso della reazione N-metilanilina, la quale deve venire eliminata inibendo la cristallizzazione dei composti stirilici. Questa purificazione è accompagnata da notevoli perdite di sostanza, cosicchè il rendimento totale è più scarso che secondo la nostra variante.

Quest'ultima basata in parte su di una proposta di Campaigne ed Archer [9] permette di continuare la sintesi con il prodotto grezzo, semplificando il lavoro ed aumentando la resa totale.

Importante per il buon andamento della formilazione con dimetilformammide è la assoluta esclusione di umidità. Essendo la dimetilformammide stessa molto igroscopica abbiamo sviluppato un metodo di determinazione molto rapido del contenuto in acqua di essa per via ottica, il quale viene descritto dettagliatamente nella parte sperimentale.

I composti stirilici così ottenuti sono generalmente sufficientemente puri per uso industriale (titolo spettrofotometrico 90-96%, essi possono venire purificati ulteriormente per ricristallizzazione da alcool metilico od etilico.

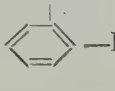
Nel corso di questo lavoro abbiamo preparato numerosi composti arilsulfonilacetammidici e arilsulfonilacetonitrilici, in gran parte non ancora descritti, contenenti un gruppo metilenico attivo. Essi sono stati sintetizzati in ottima resa secondo lo schema:

$$\text{Aril-SO}_2\text{Na} + \text{ClCH}_2\text{CONH}_2 \longrightarrow \text{Aril-SO}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2 + \text{NaCl}$$

$$\text{Aril-SO}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2 \xrightarrow{\text{POCl}_3\ (-\text{H}_2\text{O})} \text{Aril} - \text{SO}_2\text{CH}_2\text{CN}$$

La Tabella II ne illustra le proprietà.

Parte Sperimentale

Sintesi dell'aldeide II $C_6H_5NHCOOC_2H_4$ C_2H_5 > N—  —R (II R = CHO; I R = H)

149 g di I vengono disciolti a caldo in 150 cc di benzolo anidro e 44 g di dimetilformammide al 100%. Tra 60-70° si introducono goccia a goccia 77 g di ossicloruro di fosforo. Si agita durante tre ore a 80° e si scarica indi la miscela sotto buona agitazione su 250 cc di acqua.

Per aggiunta graduale di 210 g di soda caustica al 30% si porta a pH 7,

TABELLA II.

Formula	P.F. in °C	Analisi elementare in %			
Fenilsulfonilacetammide ($C_8H_9O_3NS = 199,2$)	154-5°	Calc.	C 48,3	H 4,5	S 16,1
		Trov.	C 48,3	H 4,4	S 16,3
Fenilsulfonilacetonitrile ($C_8H_7O_2NS = 181,2$)	113°	Calc.	C 53,0	H 3,8	S 17,7
		Trov.	C 53,2	H 3,7	S 17,9
4-Metilfenilsulfonilacetammide ($C_9H_{11}O_3NS = 213,2$)	165-7°	Calc.	C 50,6	H 5,2	S 15,0
		Trov.	C 50,5	H 5,2	S 14,8
4-Metilfenilsulfonilacetonitrile ($C_9H_9O_2NS = 195,2$)	149-50°	Calc.	C 55,4	H 4,6	S 16,4
		Trov.	C 55,3	H 4,7	S 16,4
4-Clorofenilsulfonilacetammide ($C_8H_8O_3NSCl = 233,65$)	165-7°	Calc.	C 41,2	H 3,4	Cl 15,2
		Trov.	C 41,0	H 3,5	Cl 15,2
4-Clorofenilsulfonilacetonitrile ($C_8H_6O_2NSCl = 215,6$)	168-70°	Calc.	C 44,6	H 2,8	Cl 16,49
		Trov.	C 44,6	H 3,0	Cl 16,6
3,4-Diclorofenilsulfonilacetammide ($C_8H_7O_3NSCl_2 = 268,1$)	175-6°	Calc.	C 35,8	H 2,6	Cl 26,4
		Trov.	C 35,8	H 2,8	Cl 26,2
3,4-Diclorofenilsulfonilacetonitrile ($C_8H_5O_2NSCl_2 = 250,1$)	102-103°	Calc.	C 38,4	H 2,0	Cl 28,3
		Trov.	C. 38,6	H 2,1	Cl 28,6
2-Naftilsulfonilacetammide ($C_{12}H_{11}O_3NS = 249,3$)	195-7°	Calc.	C 57,8	H 4,4	S 12,85
		Trov.	C 57,6	H 4,5	S 12,5
2-Naftilsulfonilacetonitrile ($C_{12}H_9O_2NS = 231,25$)	103-5°	Calc.	C 62,4	H 3,89	S 13,95
		Trov.	C 62,4	H 4,0	S 14,2
5,6,7,8-Tetraidronaftilsulfonilacetammide ($C_{12}H_{15}O_3NS = 253,3$)	154-5°	Calc.	C 56,9	H 5,9	S 12,65
		Trov.	C 57,2	H 5,8	S 12,9
5,6,7,8 Tetraidronaftilsulfonilacetonitrile ($C_{12}H_{13}O_2NS = 235,3$)	77-8°	Calc.	C 61,4	H 5,5	S 13,61
		Trov.	C 61,3	H 5,6	S 13,8
4,4'-Difenildisulfonilacetonitrile ($C_{16}H_{12}O_4N_2S_2 = 360,38$)	135-6°	Calc.	C 53,4	H 3,36	S 17,8
		Trov.	C 53,6	H 3,6	S 17,7
1,5-Naftildisulfonilacetonitrile ($C_{14}H_{10}O_4N_2S_2 = 334,35$)	154°	Calc.	C 50,4	H 3,0	S 19,18
		Trov.	C 50,3	H 3,1	S 20,2
2,6-Naftildisulfonilacetonitrile ($C_{14}H_{10}O_4N_2S_2 = 334,35$)	260-2°	Calc.	C 50,4	H 3,0	S 19,18
		Trov.	C 50,5	H 3,1	S 19,5

mantenendo la temperatura per aggiunta di 550 g di ghiaccio finemente triturato tra 10-20°. L'idrolisi è terminata quando il pH resta costante per trenta minuti circa. Allora si estrae con benzene, si lava la soluzione benzenica con acqua, la si essicca sopra solfato di sodio anidro e le si concentra sotto corrente di azoto.

Per la sintesi dei composti stirilici essa è stata disciolta in alcool etilico o metilico nei quali è allo stato grezzo molto solubile a caldo e condensata secondo le prescrizioni del prossimo esempio.

Per purificare l'aldeide II, si elimina il solvente in corrente di azoto, si discioglie il residuo in poco etanolo e lo si lascia riposare a freddo. Dopo alcune settimane si filtra il prodotto grigio scuro e lo si ricristallizza due volte da etanolo. L'aldeide pura cristallizza rapidamente in aghetti leggermente colorati in giallo.

Si ottengono 106 g di aldeide II analiticamente pura pari a 65% d. t. (pf. 93°, in dimetilformammide λ_{max} 338mμ, ε^* 100,5,

Calc per $C_{19}H_{22}O_3N_2$ = 326,37 C 70,0 H 6,74 O 14,7 N 8,58,
Trov. C 70,2 H 6,7 O 14,8 N 8,6)

Durante la purificazione si hanno perdite in sostanza attiva del 20% ca.

Il contenuto in sostanza attiva pura nell'aldeide grezza II è stato determinato per via ottica in dimetilformammide misurando l'estinzione nel punto massimo di assorbimento (λ_{max} 338 mμ) e paragonandola allo standard. In base a queste determinazioni si calcola il rendimento di sintesi dell'aldeide grezza come pari a 86% d. t.

Anche le altre aldeidi sono state ottenute secondo questo procedimento, omettendo la purificazione e proseguendo subito alla condensazione susseguente.

Sintesi del composto Nr. 13, Tabella I.

50 g di aldeide grezza I (descritta nell'esempio precedente) pari a 32,6 g di aldeide pura e 10 g di estere metilico di acido cianacetico vengono disciolti in 30 cc di alcool metilico. A mescolazione avvenuta si aggiunge una goccia di piperidina e si bolle a ricadere per un'ora.

Dopo l'aggiunta del catalizzatore la soluzione si colora subito in giallo vivo e dopo raffreddamento a 0° si separano dei bellissimi aghetti gialli. Si filtra, si lava con poco alcool freddo e si ricristallizza da metanolo. Si ottiene il composto analiticamente puro in una resa del 91% d. t. (pf. 126°C).

Preparazione della 4-Metilfenilsulfonilacetammide (Tabella II).

156 g di sale sodico dell'acido p-toluensolfinico vengono disciolti a caldo in 800 cc di acqua. Si introducono 100 g di cloracetammide e si bolle a ricadere. Dopo pochi minuti il prodotto di condensazione comincia a cristallizzare e dopo circa due ore la reazione è terminata. Si filtra a freddo, si lava con acqua ghiacciata e si ricristallizza da acqua.

Resa 192 g pari a 90% d. t. P. F. 164-165°.

Gli altri composti analoghi sono stati sintetizzati secondo questo procedimento.

Preparazione del 4-Metilfenilsolfonilacetonitrile (Tabella II).

213 g di 4-Metilfenilsolfonilacetammide vengono introdotti in piccole porzioni in 400 g di ossicloruro di fosforo a 80°.

La reazione è terminata quando l'evoluzione di acido cloridrico cessa. Si scarica la miscela ancora calda su 3000 g di ghiaccio finemente triturato e si filtra il prodotto precipitato.

Questo viene ripreso con acqua fredda e portato a pH 7 per aggiunta di ammoniaca concentrata. Si filtra, si lava con acqua e si essicca s. v. Resa in prodotto grezzo (P. F. 145-147°) 185 g pari a 93% d. t.

Per ricristallizzazione da etanolo il punto di fusione sale a 149-150°.

Gli altri arilsolfonilacetonitrili analoghi sono stati preparati secondo questo procedimento.

Determinazione spettrofotometrica di acqua in dimetilformammide.

1 cc di dimetilformammide viene disciolto in 100 cc di tetracloruro di carbonio anidro. Se si ottiene una soluzione torbida il contenuto di acqua della dimetilformammide è superiore al 3%.

Per determinare esattamente l'eventuale contenuto in acqua inferiore al 3% (soluzioni limpide) si determina la densità ottica a 190 mμ.

La percentuale in acqua viene direttamente letta sul diagramma annesso (Fig. 1) essendo sull'ascissa il percento in acqua e sull'ordinata la densità ottica.

La parte sperimentale di questa nota è stata eseguita dall'autore nell'anno 1956-1957 nei laboratori del Reparto Ricerche della Ditta SANDOZ AG Basilea. Le microanalisi sono state eseguite nel Reparto analitico (Dott.

Schöniger) e gli spettri di assorbimento nel Reparto chimico-fisico (Dott. Gugerli). L'autore desidera ringraziare il Dott. O. Senn per la preparazione di numerosi intermedi ed il Dott. E. Merian per il suo valido appoggio durante l'esecuzione del lavoro.

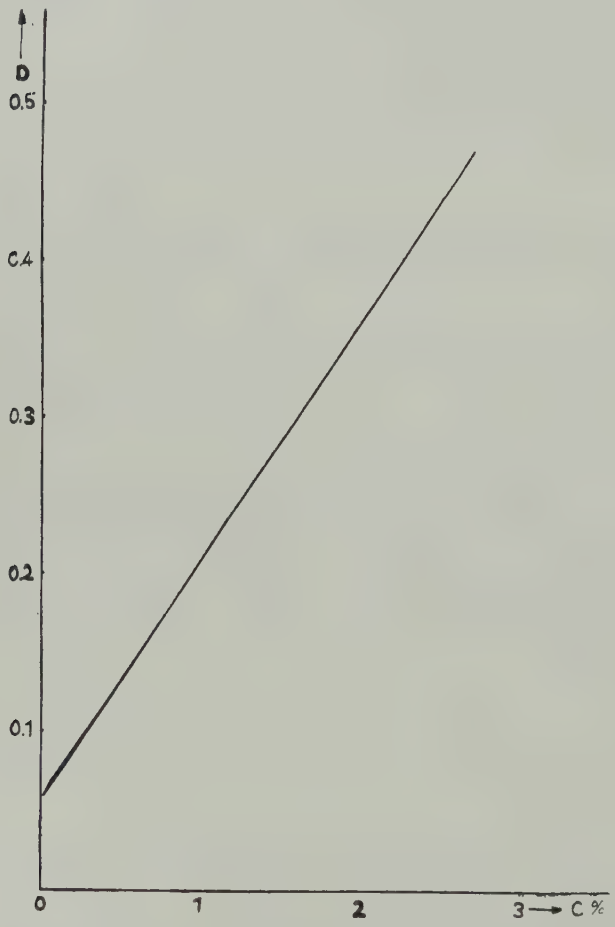


Fig. 1.

I nuovi composti stirilici descritti in questa nota sono oggetto dei brevetti USP 2.850.520, DBP 1.067.156, Belg. P. 559.324 e It. P. 577.374.

L'indirizzo attuale dell'autore è presso LEPETIT S. p. A., Reparto Ricerche, Milano.

Riassunto. — Vengono descritte sintesi e proprietà di una nuova serie di composti stirilici. Per giungere a questi sono state sintetizzate varie nuove dialchilamminobenzaldeidi sostituite nella catena alifatica da gruppi uretanici secondo una variazione del metodo di Vilsmeier. Inoltre sono stati preparati per la prima volta numerosi nuovi arilsulfonilacetammidi e arilsulfonilacetonitrili. È stata sviluppata una determinazione spettrofotometrica di acqua in dimetilformammide.

Summary. — Synthesis and properties of new styryl compounds are described. Several dialkylaminobenzaldehydes which are mono- or bisubstituted in the aliphatic chain by carbamic acid ester groups have been prepared by a modification of the Vilsmeier's method of synthesis. Moreover several arylsulfonylacetamide and arylsulfonylacetonitrile compounds have been prepared at the first time. An optical method for the determination of water content in dimethylformamide has been developed.

BIBLIOGRAFIA.

[1] SZ 332.136, FP 1.146.212, BP 792.212, DBP 1.061.924 e USP 2.831.850.
[2] VSP 2.870.137 e BP 816.308 (FP, DBP e SZ in corso di pubblicazione).
[3] USP 2.909.561.
[4] DBP 1.061.927, BP 824.443 e BE 559.324.
[5] A. Vilsmeier und A. Haack. *Ueber die Einwirkung von Halogenphosphor auf Alkylformanilide. Eine neue Methode zur Darstellung sekundärer und tertiärer p-Alkylaminobenzaldehyde.* Ber. d. Deutsch. Chem. Ges., **60**, 121 (1927).
[6] A. Van Dormael. *Synthese von aromatischen und heterocyclischen Aldehyde mittels der Formamidmethoden.* Ind. Chim. Belge, **16**, 433 (1951).
[7] A. Vilsmeier. *Neue Methoden zur Darstellung sekundärer und tertiärer p-Alkylaminobenzaldehyde.* Chemiker Zeitung, **75**, 133 (1951).
[8] H. Lorenz und R. Wizinger. *Ueber die Vinylenhomologe der Triphenylmethanfarbstoffe.* II. Helv. Chim. Acta, **28**, 600 (1945).
[9] E. Campaigne and W. L. Archer. *The use of dimethylformamide as a formylation reagent.* J. Amer. Chem. Soc., **75**, 989 (1953).

Sulla natura zeolitica dei tufi rossi a scorie nere delle regioni Sabazia e Cimina

Nota del prof. **Riccardo Sersale,**
presentata dal socio ordinario **G. Malquori**

(Adunanza del dì 6 febbraio 1960)

Nel prosieguo delle indagini intraprese con lo scopo di approfondire le conoscenze sulla costituzione, sulla genesi e sulle caratteristiche di comportamento di tufi vulcanici appartenenti a differenti distretti eruttivi [1]), fra i quali quello laziale [2]), con la presente nota do conto dei risultati ottenuti dalle ricerche effettuate su alcuni campioni di tufi litoidi a scorie nere, delle regioni Sabazia e Cimina, tufi che rappresentano prodotti tipici dei vulcani a Nord di Roma.

La composizione chimica e mineralogica dei tufi in oggetto ha già costituito argomento di ricerca da parte degli studiosi. Basterà qui ricordare la memoria del Prof. A. Scherillo [3]), alla quale rimando — insieme con la monografia del Prof. F. Penta — per la bibliografia sull'argomento, nella quale memoria vengono stabilite le notevoli analogie costituzionali che sussistono fra i tufi della regione Sabazia e quelli della regione Cimina e vengono indicati altresì i più probabili centri eruttivi, all'attività dei quali i

---

[1]) Sersale R. *Genesi e costituzione del tufo giallo napoletano.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXV, pp. 181-207. Napoli, 1958. — Sersale R. *Analogie costituzionali fra il « trass » renano ed il tufo giallo napoletano.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 117-125. Napoli, 1959. — Sersale R. *Costituzione dei tufi verdi della regione flegrea.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 355-374. Napoli, 1959. — Sersale R. *Analogie costituzionali fra il tufo giallo napoletano ed il tufo giallo della Gran Canaria.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 441-451. Napoli, 1959.

[2]) Sersale R. *Sulla natura zeolitica del tufo cosiddetto « lionato » della regione vulcanica dei Colli Albani.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 110-116. Napoli, 1959. — Sersale R. *Sulla natura zeolitica del tufo « lionato ». Nota II. Risultati dell'esame di altri campioni provenienti dalla regione vulcanica dei Colli Albani.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 206-221. Napoli, 1959. — Sersale R. *Sulla natura zeolitica del « peperino » romano.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 222-234. Napoli, 1959.

[3]) Scherillo A. *I tufi litoidi a scorie nere della regione Sabazia e Cimina.* Period. Miner., XI, 2, pp. 301-338. Roma, 1940.

— Penta F. *I materiali da costruzione del Lazio.* Suppl. a Ric. Scient. 26. Roma, 1956.

detti tufi sono da attribuire. Il presente lavoro, però, si propone di far luce sul processo di « tufizzazione » a seguito del quale si sono originati i materiali litoidi in oggetto. Si è reso pertanto indispensabile il rilevamento di tutte quelle caratteristiche peculiari che nel caso di altri campioni di tufi vulcanici, quali, ad esempio, quello giallo napoletano [4]) o quello « lionato » dei Colli Albani [5]), hanno consentito di stabilire che essi rientrano nella categoria dei « tufi zeolitici » e, conseguentemente, di risalire allo loro genesi.

* * *

I tufi che costituiscono oggetto della presente ricerca sono stati campionati dal Prof. A. Scherillo e dallo scrivente nel corso di un'apposita escursione nella provincia vulcanica romana. I campioni esaminati sono elencati qui di seguito, accompagnati dalle indicazioni relative alla località di prelevamento e sono contraddistinti da un numero in parentesi che permetterà di seguire nel corso dell'esposizione le indagini cui essi sono stati sottoposti.

1) Campione di tufo della regione Sabazia; località di prelevamento: Via Flaminia, Prima Porta (Roma);

2) Campione di tufo della regione Cimina; località di prelevamento: Anfiteatro di Sutri (Viterbo). Si ricordi infatti che il borgo di Sutri è situato su di una platea (cfr. tav. I, A) costituita appunto da tufo rosso a scorie nere e che l'Anfiteatro di Sutri (2ª metà del I sec. a. C.) è interamente scavato nel tufo in oggetto (cfr. tav. I, B);

3) Campione di tufo della regione Cimina; località di prelevamento: Ronciglione (Viterbo); formazione lungo l'emissario del lago.

Delle indagini a cui i campioni sopra riportati sono stati sottoposti, riferisco succintamente qui di seguito.

Analisi chimica.

L'analisi chimica, eseguita sui campioni, previamente polverizzati, ha fornito i risultati che compaiono in tab. I.

I dati analitici risultano in buon accordo con quelli rilevati da altri sperimentatori sui tufi delle medesime formazioni [6]).

Si noti l'alto tenore di acqua stabilmente fissata, i sensibili quantitativi di ossidi di potassio e di calcio, nonchè le assai piccole oscillazioni dei valori relativi ai singoli componenti per tutti e tre i differenti campioni.

---

4) Sersale R. L.c. a nota 1).
5) Sersale R. L.c. a nota 2).
6) Scherillo A. L.c. a nota 3)

TABELLA I.

(percentuale sul secco a 105°C)

	Camp. n. (1) (Prima Porta)	Camp. n. (2) (Anfiteatro Sutri)	Camp. n. (3) (Ronciglione)
SiO_2	53,82	53,38	53,65
$Al_2O_3(+TiO_2+Mn_3O_4)$	19,18	19,23	19,14
Fe_2O_3	3,91	4,03	3,67
FeO	0,41	0,73	0,89
MgO	1,34	1,43	1,59
CaO	4,08	4,04	5,32
K_2O	5,42	7,40	5,24
Na_2O	1,50	1,97	1,87
CO_2	tr.	tr.	tr.
H_2O^+	9,85	8,02	8,82
	99,51	100,23	100,19

Analisi termo-ponderale.

I diagrammi dell'analisi termo-ponderale, riportati in fig. 1 nella loro riproduzione fotografica originale, mostrano che l'acqua stabilmente fissata, determinata mediante analisi chimica, viene espulsa quasi completamente nell'intervallo di temperatura compreso fra i 100 ed i 350-400°C e che la disidratazione procede con andamento del tutto regolare, senza, cioè, presenza di punti singolari nel diagramma di disidratazione termica. Per converso, un leggero flesso è riconoscibile alla temperatura di circa 550°C.

Il profilo generale dei diagrammi si accorda con la supposizione che anche per i tufi in oggetto la massa di fondo cementante sia di natura zeolitica e che pertanto l'acqua stabilmente fissata, denunziata dall'analisi chimica, spetti quasi per intero al termine zeolitico che predomina nella suddetta massa.

Il leggero flesso a temperatura intorno ai 550°C è poi da porsi in relazione con la presenza nei tufi in istudio di modesti quantitativi di « minerali delle argille ». Detta supposizione trova una certa rispondenza nel fatto che il tenore d'allumina che le analisi rivelano è particolarmente alto.

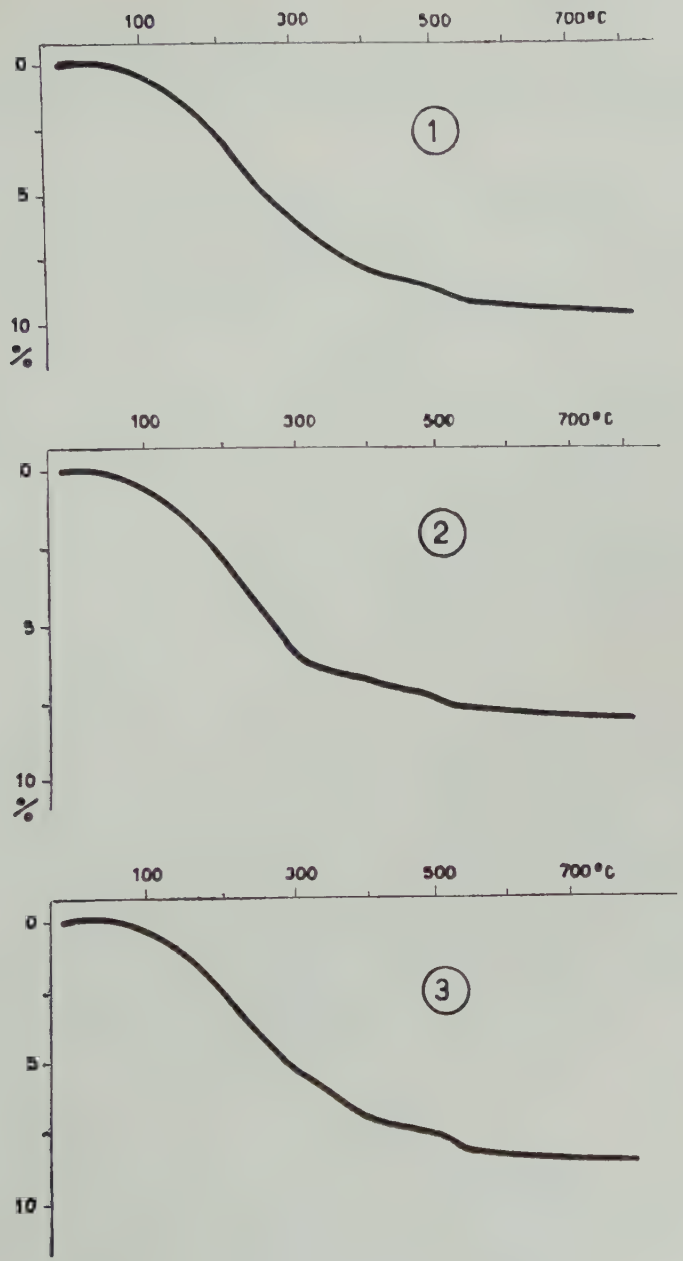


Fig. 1. — Diagrammi perdita di peso/temperatura.

(1) Campione n. 1 (*tufo della reg. Sabazia*).
(2) Campione n. 2 (*tufo della reg. Cimina; Anfiteatro di Sutri*).
(3) Campione n. 3 (*tufo della reg. Cimina; Ronciglione*).

Analisi termica differenziale.

L'analisi termica è stata eseguita adoperando, come sempre, un'attrezzatura Le Chatelier Saladin. Si è adoperata polvere passante allo staccio di 900 maglie/cm^2.

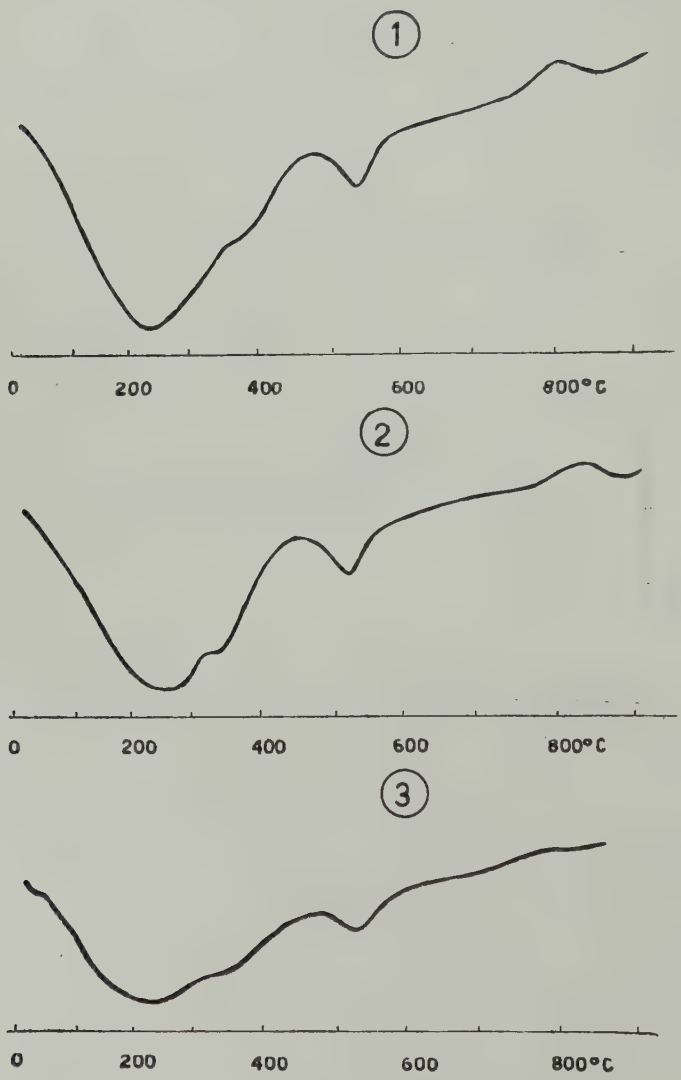


Fig. 2. — Diagrammi dell'analisi termica differenziale.

(1) Campione n. 1 (*tufo della reg. Sabazia*).

(2) Campione n. 2 (*tufo della reg. Cimina; Anfiteatro di Sutri*).

(3) Campione n. 3 (*tufo della reg. Cimina; Ronciglione*).

I diagrammi che compaiono, nella loro riproduzione fotografica originale in fig. 2, localizzano più nettamente le temperature che interessano le principali modificazioni.

Sono chiaramente riconoscibili per tutti e tre i campioni studiati i seguenti effetti termici:

a) un forte effetto endotermico compreso nell'intervallo di temperatura 20-450°C, con massimo alla temperatura di circa 260°C;

b) un debole effetto endotermico con massimo intorno alla temperatura di 550°C;

c) effetti di scarsa entità intorno alla temperatura di 8-900°C.

L'effetto *a*), che rappresenta la parte più significativa del diagramma, in accordo con quanto posto in luce mediante analisi termo-ponderale, può esser attribuito alla disidratazione di un minerale zeolitico.

L'effetto *b*), può invece giustificarsi con la presenza nei tufi in oggetto di « minerali delle argille » ed è probabilmente da porsi in relazione anche con gli effetti minori *c*), ad alta temperatura, che la modesta sensibilità dell'apparecchio da me adoperato e la moderata « argillificazione » [7]) del materiale non consentono ancora di caratterizzare.

Analisi roentgenografica.

I diffrattogrammi dei tufi in oggetto, registrati mediante spettrometro a contatore di Geiger (radiazione Cu K_α) e rilevati in condizioni operative del tutto simili, compaiono in fig. 3. Come può facilmente constatarsi, i roentgenogrammi dei campioni di tufo, provenienti dalle due regioni sopra ricordate, mostrano strettissime analogie e sono entrambi caratterizzati dalla presenza delle linee della *cabasite*, analogamente a quanto posto in luce per alcuni campioni di tufo « lionato » della regione vulcanica dei Colli Albani [8]).

Risultano pertanto pienamente confermate le precedenti deduzioni tratte dalle analisi: chimica, termo-ponderale e termo-differenziale.

Analisi ottica.

In tav. I, C, è riportata la riproduzione fotografica (1 : $^1/_3$) di uno dei campioni di tufo in istudio, essendo entrambi simili anche per aspetto.

Come si vede, il tufo appare costituito da un impasto di scorie e di pomici di tutte le dimensioni. Le scorie più grandi, avendo conservato il loro colore

---

[7]) Sersale R. *Ricerche sperimentali sulla costituzione, sulla genesi e sul comportamento chimico dei tufi vulcanici.* XVII° Congresso della Soc. Miner. It. Napoli, 1960.

[8]) Sersale R. L.c. a nota [2]).

nero, caratterizzano i tufi in oggetto; le pomici più piccole, presentandosi ingiallite od arrossate, si confondono con la massa.

Esaminati al microscopio, in sezione sottile (cfr. tav. II), i tufi mostrano una massa omogenea, colorata in rossastro, costituita da un impasto di pomici,

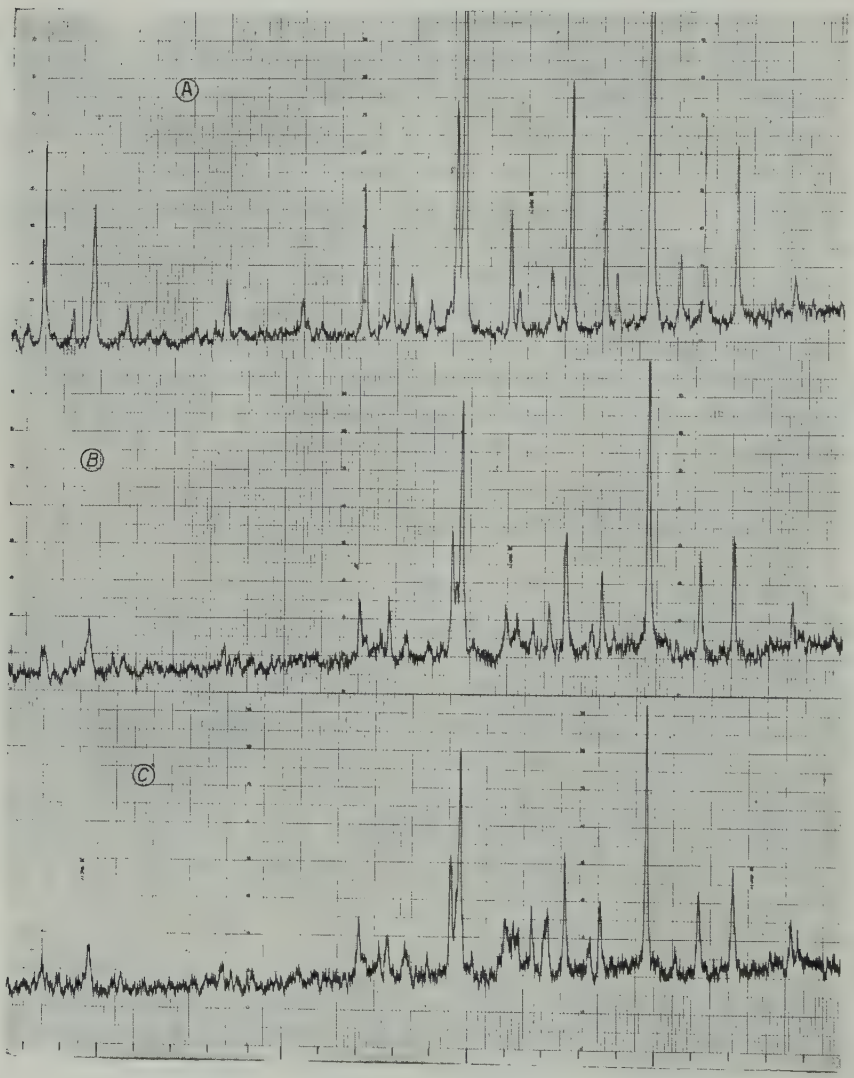


Fig. 3. — Radiazione CuKα. *Zona compresa fra 5 e 27,5° Θ.*

Diffrattogrammi di:

(A) Cabasite di Rubendörfel presso Leitmeritz (Boemia).
(B) Campione n. 1 (tufo della reg. Sabazia).
(C) Campione n. 3 (tufo della reg. Cimina; Ronciglione).

talvolta fibrose, e di scorie. Nell'impasto sono riconoscibili: numerosi frammenti di fenocristalli di sanidino (microfoto n. 2), inclusi a sanidino (microfoto n. 3) e frammenti di pirosseno (micrototo n. 4) quasi sempre inverdito. Più raramente si incontrano: cristalli di leucite (microfoto n. 5) e frammenti di plagioclasio (microfoto n. 6).

Anche questa volta, come nei casi più generali, la massa di fondo, cementante, — nella quale, com'è stato posto in luce per via roentgenografica, predomina la *cabasite* — appare isotropa ed è pertanto impossibile per via ottica la sua sicura caratterizzazione. Anche i tufi a scorie nere delle regioni Sabazia e Cimina rientrano quindi nella categoria, più numerosa, dei « tufi zeolitici » a zeolite diffusa uniformemente nella massa di fondo, come, ad esempio, il tufo giallo napoletano [9]). A detti tufi d'ora in avanti verrà attribuita la denominazione di tufi « criptozeolitici ».

Dopo aver dimostrato che sussistono tutte le premesse necessarie a che la massa di fondo, cementante, dei tufi in istudio sia di natura zeolitica e dopo aver individuato, per via roentgenografica, nella *cabasite* il termine zeolitico predominante nella suddetta massa, ho creduto utile ricercare nei tufi in oggetto quelle peculiari caratteristiche di comportamento che contraddistinguono i « tufi zeolitici ». Come al solito, ho indirizzate le ricerche alla valutazione della capacità di scambio basico e della attività « pozzolanica ».

Dei risultati di dette valutazioni, riferisco qui di seguito.

Valutazione della capacità di scambio basico.

Le determinazioni sono state eseguite dibattendo i campioni, previamente polverizzati e passanti allo staccio di 10.000 maglie/cm^2, con soluzione di cloruro ammonico (N/10 circa) ed osservando le medesime modalità riportate in precedenti lavori [10]). In tab. II sono riassunti i dati analitici ottenuti con le prove effettuate, dati con i quali è stata altresì ricavata la rappresentazione grafica in fig. 4.

I risultati mostrano che conformemente alla loro natura zeolitica, i tufi in istudio possiedono una sensibile capacità di scambio di ioni. In armonia con il termine zeolitico che predomina nella massa di fondo, la *cabasite*, fra i cationi scambiati predomina il calcio.

Saggio di « pozzolanicità ».

Come dettagliatamente è stato specificato in precedenti lavori [11]), ho preparato dei cementi « pozzolanici » associando, in opportuni rapporti,

---

[9]) Sersale R. L.c. a nota [1]).

[10]) Sersale R. L.c. a note [1]), [2]).

[11]) Sersale R. *Analogie genetiche e costituzionali fra tufi vulcanici a comportamento « pozzolanico »*. Silicates Ind., XXV, 11, pp. 499-509. Couillet, 1960.

clinker di portland e tufi a scorie nere, entrambi passanti allo staccio di 10.000 maglie/cm² e li ho sottoposti al saggio di « pozzolanicità » [12]).

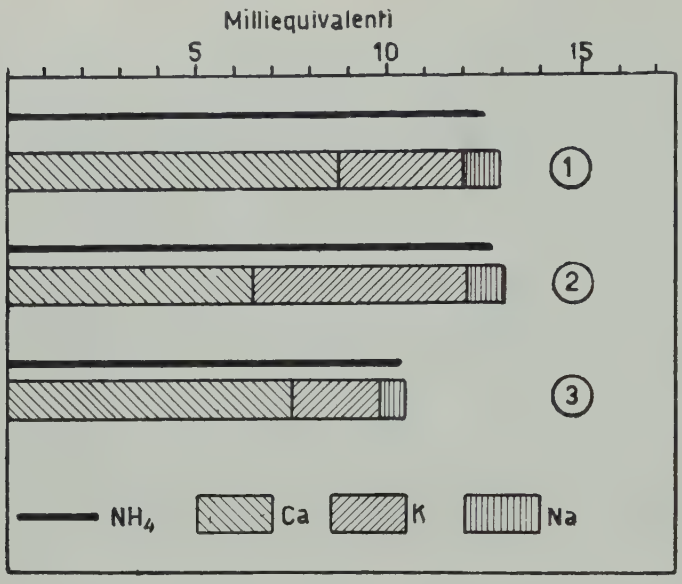


Fig. 4. — Rappresentazione dei risultati delle prove di scambio basico, di cui alla tab. II.

Nella confezione della miscela ho avuto cura di allontanare le scorie e gli inclusi di maggiori dimensioni. Ho però preparato anche un cemento associando al clinker di portland esclusivamente scoria nera, prelevata dalla sezione ai piedi del lago di Vico (Viterbo), ovviamente polverizzata e passante allo staccio di 10.000 maglie/cm².

In tab. III riporto i dati analitici che il saggio mi ha forniti e che compaiono anche nel grafico in fig. 5. Essi indicano che i tufi polverizzati, in accordo con la loro natura zeolitica, possiedono attività fissatrice della calce e che sono pertanto da considerarsi, in senso tecnico, delle buone « pozzolane ».

Per quanto attiene al saggio eseguito con cemento confezionato con clinker e sola scoria nera ed effettuato in identiche condizioni sperimentali,

---

[12]) Fratini N. *Ricerche sulla calce d'idrolisi nelle paste di cemento.* Nota II. *Proposta di un saggio per la valutazione chimica dei cementi pozzolanici.* Ann. Chim., XL, pp. 461-469. Roma, 1950.

TABELLA II.

Capacità di scambio basico (con soluzione di NH_4Cl N/10 circa).

Campione di tufo	Milliequivalenti di NH_4 rimossi dalla soluzione	Milliequivalenti passati in soluzione			Totale milliequivalenti scambiati
		Ca	K	Na	
(1) Prima Porta	12,62	8,76	3,22	0,96	12,94
(2) Anfiteatro di Sutri	12,80	6,48	5,59	1,04	13,11
(3) Ronciglione	10,37	7,46	2,32	0,68	10,46

il risultato negativo è probabilmente dovuto al fatto che la scoria nera, vetrosa — a differenza dei classici vetri vulcanici « soffiati » (pomici), la cui reattività intrinseca è, fra l'altro, favorita dalla peculiare conformazione

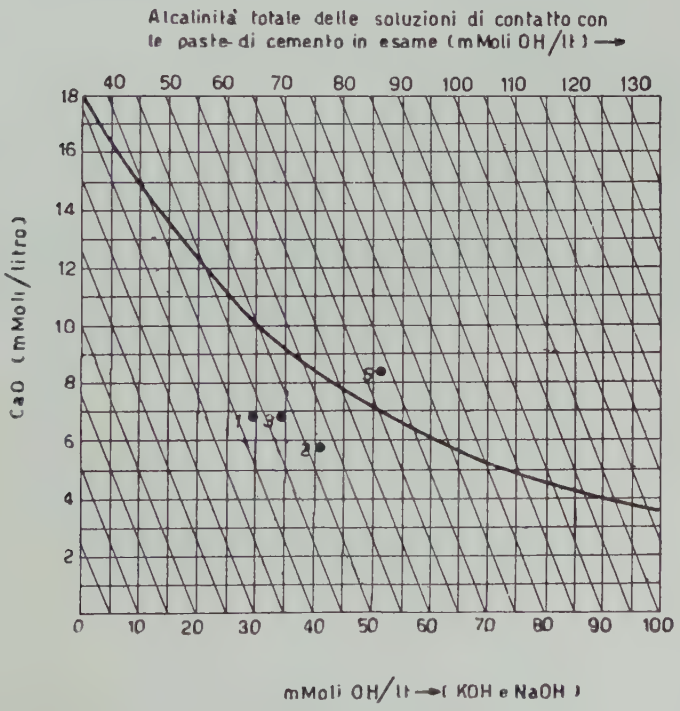


Fig. 5. — Rappresentazione dei risultati del saggio di « pozzolanicità », di cui alla tab. III.

fisica del materiale, — è costituita da vetro poco bolloso. Ciò evidentemente comporta una notevole riduzione della superficie d'attacco [13]).

* * *

Allo scopo di ricercare analogie di comportamento con altri campioni di tufi vulcanici precedentemente studiati, ho creduto interessante sottoporre a trattamento idrotermale anche i campioni di tufo rosso a scorie nere, nell'intento di precisare le modificazioni strutturali che fanno seguito alla distruzione dell'assetto zeolitico originario.

Ho prescelte le medesime condizioni sperimentali sotto le quali mi è stato possibile feldspatizzare ad ortoclasio tanto il tufo giallo napoletano [14]), quanto il tufo « lionato » di Valmontone [15]) e che qui riporto:

pressione = ∽ 120 Kg/cm²; temperatura = ∽ 330°C;

soluzione di contatto: KOH 1%.

I diffrattogrammi eseguiti sui solidi a fine esperienza compaiono, insieme con quello relativo al tufo giallo napoletano sottoposto ad identico trattamento idrotermale, in fig. 6. Può constatarsi che i tre diffrattogrammi presentano notevoli analogie, la qual cosa consente di asserire che alla distruzione dell'assetto strutturale zeolitico originario dei tufi, conseguita sotto le condizioni idrotermali più sopra indicate, fa seguito la feldspatizzazione ad ortoclasio della loro massa di fondo.

TABELLA III.

Saggio di « pozzolanicità ».

	OH (mMoli/litro)	CaO (mMoli/litro)
Clinker/tufo n. 1	42,81	6,93
Clinker/tufo n. 2	52,50	5,80
Clinker/tufo n. 3	48,38	6,85
Clinker/scoria nera	68,80	8,27

(Miscele al 65% di clinker di portland ed al 35% di materiale ad azione « pozzolanica », entrambi passanti allo staccio di 10.000 maglie/cm²).

[13]) Parravano N. e Caglioti V. *Ricerche sulle pozzolane.* La Ric. Scient., 2, VIII, 1, pp. 271-289. Roma, 1937.

[14]) Sersale R. L.c. a nota [1]), pag. 207.

[15]) Sersale R. *Sulla natura zeolitica del tufo cosiddetto « lionato »*, ecc. L.c. a nota [2]), pag. 114.

Le deduzioni tratte in base all'analisi roentgenografica si accordano con i dati dell'analisi chimica, eseguita su di uno dei solidi ottenuti con il sud-

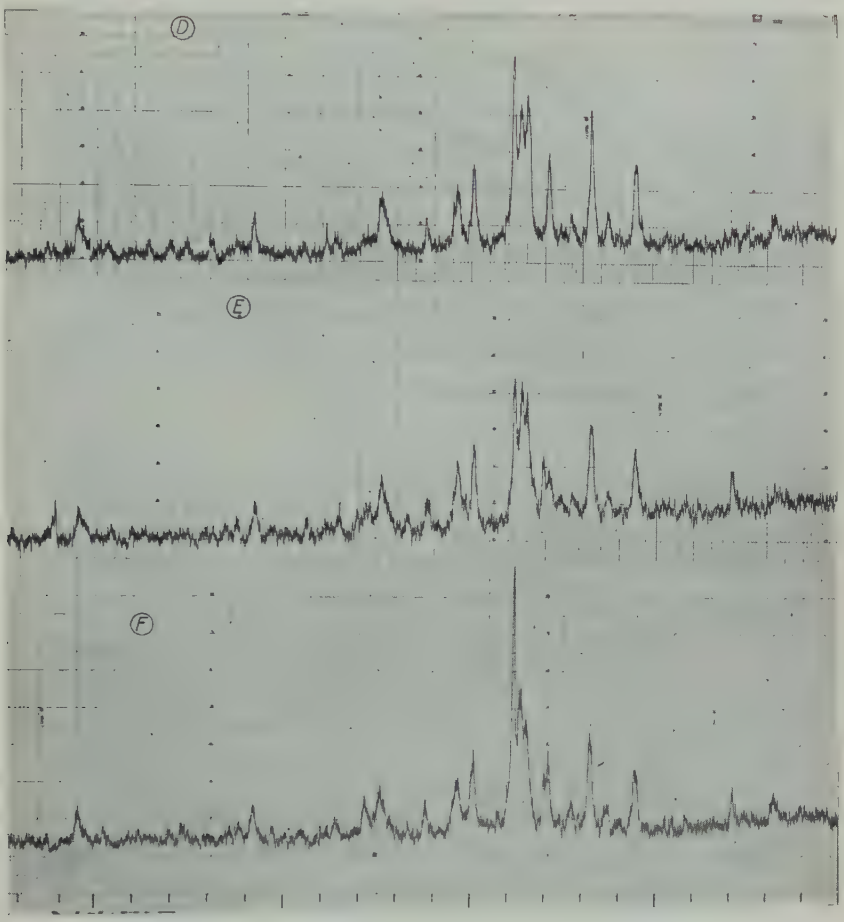


Fig. 6. — Radiazione CuKα. *Zona compresa fra 5 e 27,5° Θ.*

Diffrattogrammi dei seguenti tufi — dopo trattamento idrotermale a p = ∽ 120 Kg/cm²; t = ∽ 330°C; soluzione di contatto: KOH 1% — :

(D) Tufo giallo napoletano, Cava Improta, Ponti Rossi.

(E) Campione n. 1 (tufo della reg. Sabazia).

(F) Campione n. 3 (tufo della reg. Cimina; Ronciglione).

detto trattamento idrotermale, riportata in tab. IV. Si osservi il notevole calo del tenore d'acqua stabilmente fissata ed il conseguente incremento del tenore di potassio.

* * *

L'insieme delle risultanze sperimentali converge nel confermare che fra il tufo rosso a scorie nere della regione Sabazia e quello della regione Cimina sussistono spiccate analogie costituzionali e nell'indicare che la massa cementante dei tufi appartenenti ad entrambi i distretti eruttivi è di natura zeolitica. Il termine zeolitico in essa predominante è risultato la *cabasite*.

Il processo di « tufizzazione » in virtù del quale i materiali piroclastici, incoerenti, si sono cementati ed hanno originato i materiali litoidi in istudio è pertanto del tipo di quello che ha presieduto alla formazione di un numero cospicuo di tufi vulcanici di differente tipo chimico, fra i quali ricordo per brevità soltanto il tufo « lionato » dei Colli Albani ed il tufo giallo napoletano.

TABELLA IV.

Campione n.3, dopo trattamento idrotermale a p = ∽120 Kg/cm²; t = ∽330°C; soluz. di contatto: KOH 1%.

(percentuale sul secco a 105°C)

SiO_2	54,57
$Al_2O_3(+TiO_2+Mn_3O_4)$	18,54
Fe_2O_3	3,82
FeO	0,98
MgO	2,09
CaO	5,13
K_2O	9,55
Na_2O	2,62
H_2O^+	2,00
	99,30

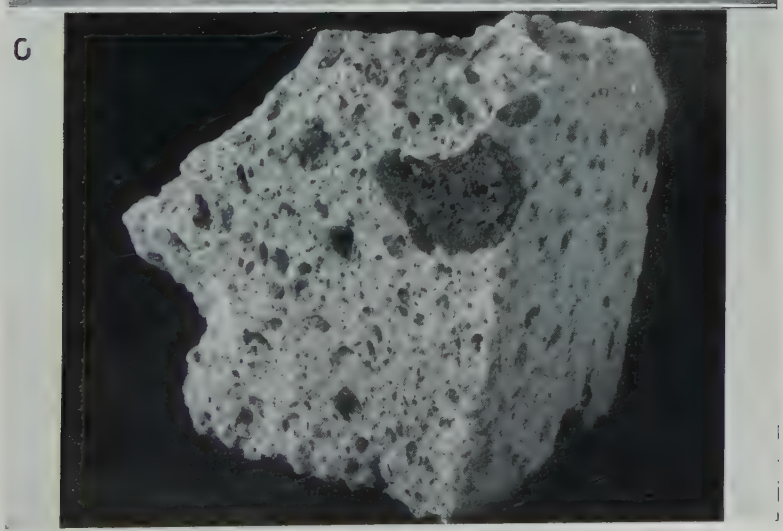
Il passaggio materiale incoerente → materiale litoide è pertanto, anche nel caso in oggetto, da attribuirsi ad un processo di zeolitizzazione che ha interessato la base vetrosa, reattiva, dei materiali piroclastici, incoerenti, proiettati dai centri eruttivi, provocandone la conseguente cementazione.

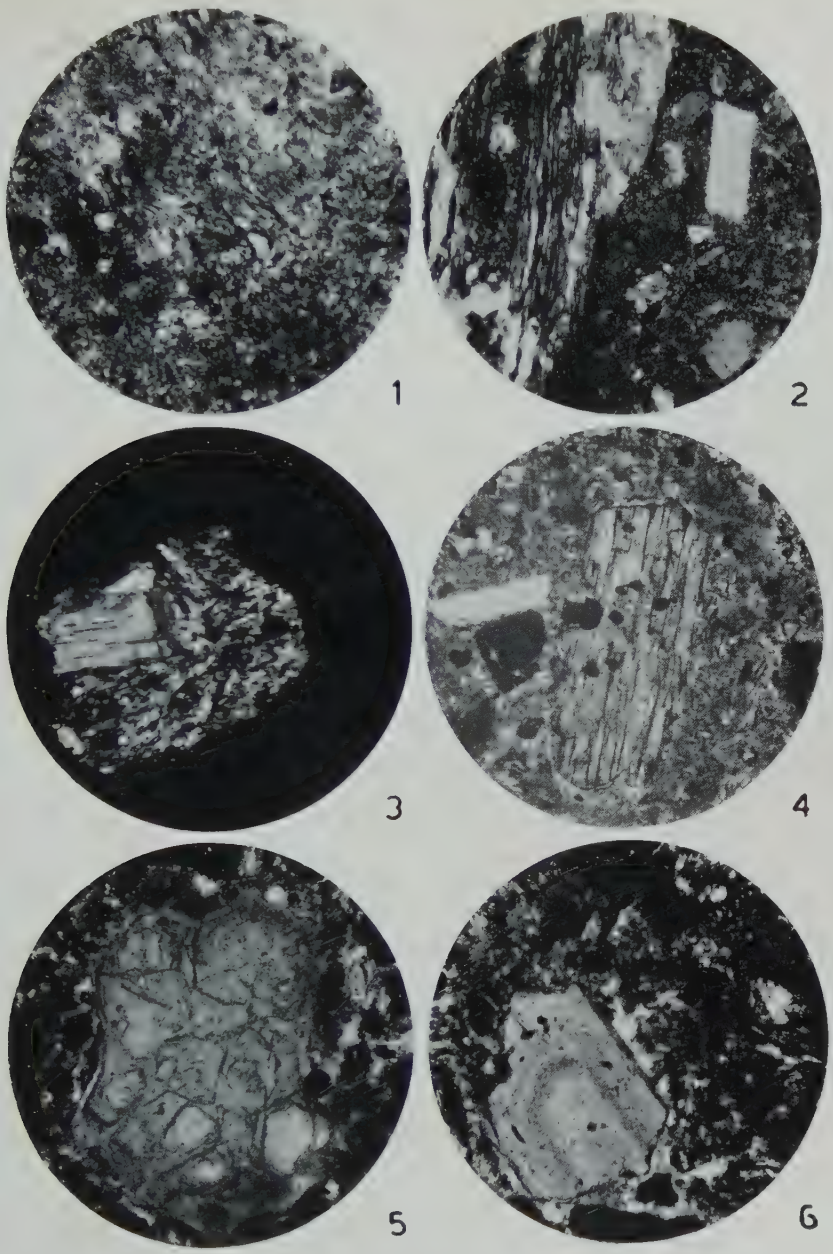
Ai tufi rossi a scorie nere in istudio sono perciò comuni le caratteristiche peculiari dei « tufi zeolitici », particolarmente: l'attività « pozzolanica » [16]).

[16]) Sersale R. e Sabatelli V. *Sull'attività « pozzolanica » delle zeoliti.* Nota I. *Reattività dell'herschelite con soluzione d'idrossido di calcio.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVII, pp. 263-282. Napoli, 1960.

A

B


C



SEZIONI SOTTILI.

1) Camp. n. (2); luce naturale; ingr. 31×. *Impasto di pomici e di scorie.*
2) Camp. n. (1); luce naturale; ingr. 16×. *Frammenti di fenocristalli di sanidino e pomici fibrose.*
3) Camp. n. (3); nicol +; ingr. 31×. *Inclusi a sanidino.*
4) Camp. n. (2); luce naturale; ingr. 31×. *Frammento di cristallo di pirosseno.*
5) Camp. n. (3); luce naturale; ingr. 31×. *Cristalli di leucite nel tufo.*
6) Camp. n. (3); luce naturale; ingr. 31×. *Frammento di cristallo di plagioclasio zonato.*

Come il tufo « lionato », cabasitico, anche i tufi rossi a scorie nere risultano feldspatizzabili ad ortoclasio per trattamento idrotermale appropriato.

Prima di terminare questa nota, mi è gradito porgere al Prof. A. Scherillo i più vivi ringraziamenti per i consigli che mi ha dati durante l'espletamento delle ricerche.

Napoli, Istituto di Chimica Industriale dell'Università.

Riassunto. — Le ricerche espletate su alcuni campioni di tufi litoidi a scorie nere delle regioni Sabazia e Cimina hanno consentito all'autore di rilevare, mediante analisi roentgenografica, la loro natura zeolitica, individuando altresì nella *cabasite* il termine zeolitico predominante nella massa cementante. Le indagini complementari hanno confermato quanto sopra, consentendo di includere i tufi studiati nella categoria di quelli « criptozeolitici » e di risalire al processo di « tufizzazione », per effetto del quale essi si sono originati.

Ai tufi in oggetto sono pertanto comuni le caratteristiche peculiari dei « tufi zeolitici », fra le quali, particolarmente, la « pozzolanicità ».

Summary. — X-ray diffraction investigations have disclosed the presence of the *chabazite* in the cementing groundmass of some samples of roman compact volcanic tuffs pertaining to Sabatia and Cimina regions and consequently have demonstrated their zeolitic nature. Complementary reserches have confirmed the above mentioned statement and allow to include the tuffs that have been the object of this paper in the class of the « zeolitic tuffs », with all the peculiar characteristics of this kind of materials, particularly « pozzolanic » activity.

Nuovi coloranti a dispersione.

Nota VI. Nuovi composti stirilici e relazioni intercorrenti tra costituzione chimica e proprietà ottiche.

Nota del dott. **Bruno J. R. Nicolaus**, *presentata dal socio* **Giovanni Malquori**

(Adunanza del dì 4 giugno 1960)

Nella nostra quinta nota (*) abbiamo descritto sintesi e proprietà di una nuova serie di composti stirilici contenenti gruppi uretanici e provvisti di eccezionali proprietà tintorie [1].

In questa comunicazione riferiamo su alcuni composti stirilici di costituzione affine ed in particolare sulle relazioni intercorrenti tra costituzione chimica e proprietà ottiche di questa classe.

Il prodotto base dei coloranti stirilici, lo stirolo C_6H_5-$CH=CH_2$ assorbe nell'ultravioletto (λ_{max} : 245 mμ, log ε : 4,03, in etanolo) e ci appare perciò incolore [2].

Il gruppo etilenico funziona in questo sistema da « cromoforo », ed il residuo fenilico coniugato ne sposta il massimo di assorbimento verso lunghezze d'onda maggiori. Infatti la trimetiletilene ha un massimo di assorbimento spostato di 56 mμ verso onde più corte in rapporto allo stirolo stesso (λ_{max} : 189 mμ, log ε : 3,9 in esano) [2].

L'introduzione di un secondo gruppo fenilico sull'atomo di carbonio dello stirolo ne sposta il massimo di assorbimento di altri 60 mμ circa verso il blu. Lo stilbene ha infatti un massimo di assorbimento a 303 mμ (log ε : 4,34, in cloroformio).

La sostituzione degli altri atomi di idrogeno del residuo etilenico nello stilbene a mezzo di gruppi fenilici non ha più sensibile effetto sul massimo di assorbimento per ragioni steriche. Questi gruppi fenilici si trovano infatti fuori del piano della molecola e non possono più entrare in coniugazione (trifeniletilene : λ_{max} : 303 mμ, log ε : 4,23; tetrafeniletilene: λ_{max} : 309 mμ, log ε : 4,17 in cloroformio) [2].

Sostituenti di primo ordine sull'atomo α dello stirolo hanno azione ipsocroma, sull'atomo β batocroma, mentre sostituenti di secondo ordine hanno azione batocroma sia sull'atomo α che β.

---

*) Nota V: Rend. Acc. Sci. Fis. Mat. [4] XXVII, 297 (1960).

L'azione batocroma dei sostituenti in posizione β aumenta secondo la successione : $H<CH_3<Cl<Br<CN<COOC_2H_5<COOH<CONH_2<$ fenile$<NO_2$.

Donatori di elettroni nel residuo fenilico hanno azione batocroma.

La seguente Tavola I illustra le relazioni intercorrenti tra costituzione chimica e comportamento ottico di alcuni derivati dello stirolo.

TAVOLA I.

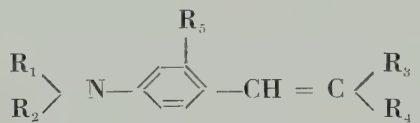
	λ_{max}	$\log \varepsilon_{max}$	Letteratura
Stirolo	245	4,05	(2)
α-Metilstirolo	240	4,05	(3)
ß-Metilstirolo	250	4,25	(3)
ß-Dimetilstirolo	250	4,20	(4)
ß-Cianostirolo	270	4,25	(5)
ß-Carbossietilstirolo	270	4,25	(5)
ß-Carbossistirolo	275	4,3	(5)
α-Metil-ß-carbossistirolo	265	4,1	(5)
α-Ciano-ß-carbossistirolo	305	4,5	(5)
ß-Carbossiamidostirolo	278	4,3	(5)
α-Metil-ß-carbossiamidostirolo	257	4,2	(5)
ß-Clorostirolo	253	4,35	(6)
ß-Bromostirolo	260	4,3	(6)
ß-Nitrostirolo	310	4,2	(7)
o-Clorostirolo	246,5	—	(8)
2-Metossi-5-metilstirolo	250	—	(8)
o-Aminostirolo	314	—	(9)
p-Clorostirolo	258	—	(8)
p-Cianostirolo	258	—	(8)

Nei derivati della benzaldeide il gruppo o-dimetilamminico ha l'azione batocroma più spiccata, come viene illustrato nella susseguente Tavola II. Mentre lo stesso gruppo in posizione para produce uno spostamento batocromo minore, aumenta sensibilmente l'intensità di assorbimento. Se si mette la costante di estinzione della benzaldeide pari a 100% si ottengono per l'orto- e para-dimetilamminobenzaldeide i valori di 109% e rispettivamente 144%. Composti stirilici derivanti da p-dimetilamminobenzaldeide dovrebbero essere quindi per analogia più intensamente colorati dei corrispondenti derivati orto.

TAVOLA II.

	λ_{max}	log ε_{max}	Letteratura
Stirolo	245	4,05	(2)
Benzaldeide	287	3,12	(10)
o-Metilbenzaldeide	296	3,2	(11)
o-Metossibenzaldeide	320	3,7	(11)
o-Dimetilamminobenzaldeide	389	3,4	(11)
p-Dimetilamminobenzaldeide	343	4,5	(11)
p-Metossibenzaldeide	278	4,26	(11)

Lo studio degli spettri Uv dei nostri composti del tipo



(I)

ci ha indotto a tirare le seguenti conclusioni.

Sostituenti elettronegativi nelle catene laterali R_1 ed R_2 dei composti di Formula I esercitano una azione ipsocroma in proporzione diretta alla loro elettronegatività. Infatti mantenendo costanti R_3, R_4 ed R_5 e variando R_1 ed R_2 si ottiene la successione illustrata nella seguente Tavola III, nella quale lo spostamento ipsocromo aumento dall'alto in basso.

TAVOLA III.

R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
CH_3	CH_3	CN	$SO_2—C_6H_4—CH_3$	CH_3
CH_3	C_2H_5	»	»	»
C_2H_5	C_2H_5	»	»	»
CH_3	$C_2H_4OCOCH_3$	»	»	»
C_2H_5	$C_2H_4OCOCH_3$	»	»	»
C_2H_5	$C_2H_4OCONHC_6H_5$	»	»	»
$C_2H_4OCONHC_6H_5$	»	»	»	»
$C_2H_4OCOCH_3$	$C_2H_4OCOCH_3$	»	»	»
C_2H_5	C_2H_4Cl	»	»	»
C_2H_4Cl	C_2H_4Cl			

In altre parole, lo spostamento ipsocromo aumenta in proporzione alla diminuzione di basicità del gruppo amminico terziario.

Questo effetto è dovuto probabilmente all'effetto induttivo dei sostituenti presenti nelle catene alifatiche R_1 ed R_2.

Notoriamente la basicità di ammine del tipo $X\text{-}(CH_2)_n\text{-}NH_2$ aumenta in proporzione inversa della elettronegatività del sostituente X, diminuendo contemporaneamente l'azione induttiva col crescere di n.

Sostituenti anullari a carattere elettronegativo (R_5, *Formula I*) *esercitano un'azione ipsocroma.* Infatti mantenendo costanti R_1, R_2, R_3 ed R_4 e variando R_5 nei composti di formula I, si ottiene la successione illustrata nella seguente Tavola IV, nella quale lo spostamento ipsocromo aumenta dall'alto in basso e quello batocromo dal basso in alto.

TAVOLA IV.

R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
$C_6H_5NHCOOC_2H_4$	C_2H_5	CN	$CH_3—C_6H_4—SO_2$	CH_3
»	»	»	»	H
»	»	»	»	OCH_3
»	»	»	»	Cl
»	»	»	»	NO_2

Anche in questo caso lo spostamento ipsocromo sembra essere una funzione dell'elettronegatività del sostituente anullare.

Il gruppo metilico prende però a questo riguardo una posizione del tutto particolare. Paragonando infatti i primi tre termini della Tavola IV, i quali posseggono rispettivamente i valori di:

$R_5 = CH_3$ $\quad \lambda_{max}$: 444 mμ , ε : 58,0 . 10^3

$R_5 = H$ $\quad \lambda_{max}$: 438 mμ , ε : 51,4 . 10^3

$R_5 = OCH_3$ $\quad \lambda_{max}$: 437 mμ , ε : 38,1 . 10^3

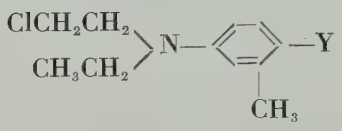
si rileva che il gruppo metilico anullare sposta il massimo di assorbimento verso il blu di 6 mμ ed aumenta la costante di estinzione del 14% circa rispetto all'idrogeno, mentre il gruppo metossilico non avendo una significante azione sul massimo di assorbimento diminuisce molto notevolmente la costante di estinzione. Ciò stà apparentemente in contraddizione col fatto

che il gruppo metossilico è notoriamente più elettropositivo del gruppo metilico, come si deduce anche dalla basicità dei tre composti: anilina = m-toluidina < m-anisidina.

L'anomalia che si riscontra nel nostro caso potrebbe venire spiegata con un fenomeno di iperconiugazione del gruppo metilico col sistema di resonanza.

Le relazioni intercorrenti tra la natura dei residui R_3 e R_4 nei composti di formula I ed il loro comportamento ottico vengono illustrati nella seguente Tavola V.

TAVOLA V.

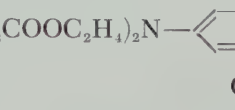


Y	Colore in soluzione etanolica	λ_{max}
CH = C(COOCH$_3$)$_2$	incolore	337
CH = C(COCH$_3$)$_2$	»	340
CH = CHCN	»	360
CH = C(CN)SO$_2$CH$_3$	giallo	420
CH = C(CN)CONHC$_6$H$_5$	»	422
CH = C(CN)SO$_2$C$_6$H$_4$CH$_3$	»	425
CH = C(CN)COOCH$_3$	»	432
CH = C(CN)COOCH$_3$	»	433
CH = C(CN)SO$_2$C$_6$H$_5$	»	437
CH = C(CN)SO$_2$—C$_6$H$_4$—Cl	»	438
CH = C(CN)SO$_2$-naftil-1	»	439
CH = C(CN)SO$_2$-difenil-SO$_2$(CN)C = CH	»	439
CH = C(CN)SO$_2$—C$_6$H$_3$Cl$_2$	»	444
CH = C(CN)SO$_2$-naftil-2,6-SO$_2$(CN)C = CH	»	447
CH = C(CN)SO$_2$-naftil-1,5-SO$_2$(CN)C = CH	»	450
CH = C—CONHCONHCO	arancione	463
CH = CH—CH = C(CN)CN	rosso arancione	498
C(CN) = C(CN)COOCH$_3$	rosso	500
CH = CCONHCSNHCO	violetto	509
C(CN) = C(CN)CN	»	530
CH = CH—C(CN) = C(CN)CN	Blù	599

Parte sperimentale:

La seguente Tabella VI illustra alcuni dei composti da noi ottenuti in ottima resa in soluzione alcoolica per condensazione dell'aldeide corrispondente con un composto contenente un gruppo metilenico attivato, in presenza di piperidina o dimetilammina.

Le aldeidi in questione sono state sintetizzate secondo una variazione dei due metodi di Vilsmeier e Campaigne, per azione di dimetilformammide ed ossicloruro di fosforo sull'ammina terziaria. L'isolamento delle aldeidi allo stato puro, lavoro piuttosto laborioso ed accompagnato da notevoli perdite, non è necessario dato che anche con le aldeidi allo stato grezzo si ottengono i prodotti stirilici di condensazione senza gran difficoltà.

Sintesi dell'aldeide II: $(CH_3CH_2COOC_2H_4)_2N$—  —R

CH_3

(I R = H; II R = CHO)
(III R = $CH=C(CN)SO_2$-C_6H_4-CH_3, p)

307 g di I (p. e. 183-184° a 0,4 Torr.) vengono disciolti in 150 cc di benzolo anidro e 44 g di dimetilformammide pura.

Tra 60-70° si introducono goccia a goccia 77 g di ossicloruro di fosforo. Si agita ancora per tre ore a 80° e si scarica poi la miscela di reazione su 250 cc di acqua. Per aggiunta graduale di 210 g di soda caustica al 30% si porta a pH 7, mantenendo la temperatura per aggiunta di ghiaccio finemente triturato tra 10-20°. L'idrolisi è terminato quando il pH resta costante. Si estrae con benzolo, si lava la soluzione benzenica con acqua, la si essicca sopra sodio solfato e la si concentra sotto corrente di azoto. L'aldeide grezza così ottenuta è un olio viscoso chiaro, che a freddo lentamente solidifica. Per la sintesi dei composti stirilici essa è stata disciolta in alcool etilico o metilico e condensata secondo le prescrizioni del prossimo esempio.

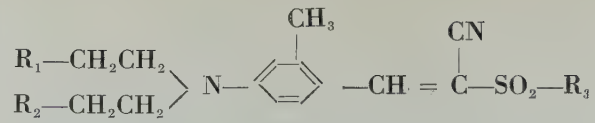
In base alle rese ottenute nella condensazione seguente giudichiamo il rendimento di questo passaggio pari a 77-86% d. t.

Anche le altre aldeidi sono state sintetizzate secondo questo procedimento.

Sintesi del composto stirilico III.

45 g dell'aldeide grezza ottenuta nel precedente esempio e 19,5 g di 4-Metilfenilsulfonilacetonitrile vengono disciolti a caldo in 100 g di alcool metilico. Si aggiungono due gocce di piperidina, si bolle a ricadere per un'ora, si filtra a freddo dal composto giallo precipitato, si lava con poco alcool metilico a freddo e si ricristallizza da metanolo.

TAVOLA VI.



R_1	R_2	R_3	Formula brutta e peso molec.	Punto di fusione	Analisi elementare	Spettri di assorbimento in DIF in mμ		
						λ_{max}	ε^{a}	ε
CH_3CH_2COO	CH_3CH_2COO	C_6H_4—CH_3 , p	$C_{27}H_{32}O_6N_2S$ (512)	88°	Calc. N 5,5 S 6,2 Trov. N 5,3 S 6,1	434	99	5,06
»	»	$C_6H_3Cl_2$, p, m	$C_{26}H_{28}O_6N_2SCl_2$ (567)	125°	Calc. N 4,9 Cl 12,5 Trov. N 5,1 Cl 12,5	443	97	5,6
Cl	H	C_6H_4—CH_3 , p	$C_{21}H_{23}O_2N_2SCl$ (402,6)	180°	Calc. N 6,9 Cl 8,8 Trov. N 7,2 Cl 8,9	425	116	4,7
Cl	H	C_6H_5	$C_{20}H_{21}O_2N_2SCl$ (388,6)	173°	Calc. N 7,2 Cl 9,1 Trov. N 7,0 Cl 9,3	437	131	5,0
Cl	H	5,6,7,8-Tetraidro-naftil-2-	$C_{24}H_{27}O_2N_2SCl$ (422,6)	136°	Calc. N 6,3 Cl 8,0 Trov. N 6,5 Cl 8,0	436	110	4,8
Cl	H	2-Metil-5-isopropil-fenil	$C_{24}H_{29}O_2N_2SCl$ (444,6)	113°	Calc. N 6,3 Cl 7,9 Trov. N 6,2 Cl 7,7	436	104	4,62
Cl	H	$C_6H_3Cl_2$, p, m	$C_{20}H_{19}O_2N_2Cl_3S$ (457)	161°	Calc. N 6,1 Cl 23,2 Trov. N 6,7 Cl 23,6	444	118	5,4
CH_3COO	CH_3COO	C_6H_4—CH_3 , p	$C_{25}H_{28}O_6N_2S$ (484)	175°	Calc. N 5,8 S 6,6 Trov. N 6,0 S 6,7	446	122	5,89
CH_3CH_2COO	CH_3CH_2COO	2-Naftil	$C_{30}H_{32}O_6N_2S$ (548)	126°	Calc. N 5,1 S 5,8 Trov. N 5,3 S 5,7	440	96	5,2
»	»	1,1′-Disolfonildi-fenil	$C_{52}H_{58}O_{12}N_4S_2$ (994)	136°	Calc. N 5,6 S 6,4 Trov. N 5,8 S 6,4	440	92	9,1
»	»	1,5-Disolfonilnaftil	$C_{60}H_{62}O_{12}N_4S_2$ (1094)	126°	Calc. N 5,1 S 5,8 Trov. N 5,0 S 6,0	440	92	9,1
»	»	2,6-Disolfonilnaftil	$C_{60}H_{62}O_{12}N_4S_2$ (1094)	246°	Calc. N 5,1 S 5,8 Trov. N 5,2 S 5,7	447	91	8,8

(DIF = Dimetilformammide).

Si ottiene il composto analiticamente puro con un punto di fusione di 88° in une resa del 91% d. t.

Spettri di assorbimento: La maggior parte delle nostre misure sono state eseguite in Dimetilformammide (DIF), dato che questo solvente ha fornito i risultati più riproducibili.

(Misure eseguite nel Reparto chimico-fisico, Dott. Gugerli).

La parte sperimentale di questa nota è stata eseguita dall'autore nell'anno 1957-1958 nei laboratori del Reparto Ricerche della Ditta SANDOZ AG Basilea. Le microanalisi sono state eseguite nel Reparto analitico (Dott. Schöniger).

L'autore desidera ringraziare il Dott. O. Senn per la preparazione di alcuni intermedi, il Dott. E. Merian per fruttuose discussioni ed il suo valido appoggio morale ed i Sign. E. Stehle ed H. Hächler per abile sperimentazione.

I nuovi composti stirilici descritti in questa nota sono oggetto dei brevetti FP 1.187.779, DBP 1.068.834, GB 843.643, MSA 2.936.319 e CH 346.635.

L'indirizzo attuale dell'autore è presso LEPETIT, S. p. A., Reparto Ricerche, Milano.

Riassunto. — Vengono descritte sintesi e proprietà di una nuova serie di composti stirilici, derivati di p-dialchilamminobenzaldeidi sostituite. Sostituenti elettronegativi nell'anello o nella catena alifatica del componente aldeidico hanno un effetto ipsocromo, sostituenti elettropositivi uno batocromo. Si avanza l'ipotesi che questi effetti siano una funzione della basicità del gruppo amminico terziario. Un gruppo metilico anullare in posizione orto al gruppo etilenico ha un effetto batocromo e ipercromo, che sembra derivare da iperconiugazione col sistema di resonanza.

Summary. — Synthesis and properties of new styryl compounds are described which are derivatives of substituted p-dialkylaminobenzaldehydes. Electronegative substituents on the ring or in the aliphatic chain of the aldehyde component have an hypsochromic effect, electropositive substituents a bathochromic one. Probably these effects are a function of the basicity of the tertiary amino group. A methyl substituent in the ring in the ortho position to the ethylenic chain has a bathochromic and hyperchromic effect, which seems to be explainable by hyperconiugation.

BIBLIOGRAFIA.

[1] USP 2.850.520, DBP 1.067.156, Belg. P. 559.324 e It. P. 577.374.

[2] H. Ley u. H. Dirking. *Gegenseitige Beeinflussung chromophorer Gruppen: Stilben und ähnliche Systheme.* Ber. Deut. Chem. Ges., **67**, 1333 (1934).

[3] R. T. Arnold a. Scott Searles Jr. *On the mechanism of Grignard Cleavage of allylic esters.* J. Am. Chem. Soc., **71**, 2022 (1949).

[4] W. H. Hurry a. M. S. Kharasch. *Factors influencing the course and mechanism of Grignard Reactions,* XV. *The Reaction of ßß-Dimethylphentylchloride with Phenyl-*

magnesium Bromide in the Presence of Cobaltous Chloride. J. Am. Chem. Soc., **66**, 1440 (1944).

[5] Ramart-Lucas et M. R. Trivedi. *Couleur et reactivité chimique dans la serie cinnamique.* Bull. Soc. Chim. France, **53**, 187 (1933).

[6] A. C. Cope, M. Burg. *Cyclic Polyolefins,* XIX. *Chloro and Bromocyclooctatetraens.* J. Am. Chem. Soc., **74**, 169 (1952).

[7] E. D. Bergmann a. E. Fischer. *Observations on the Exaltations of Molecular Refractions.* J. Chem. Soc., **1953**, 2838.

[8] H. A. Laitinen, F. A. Miller a. T. D. Parks. *Ultraviolet Absorption Spectra of substituted vinyl aromatic monomers and polymers.* J. Am. Chem. Soc., **69**, 2712 (1947.)

[9] W. S. Johnson a. B. G. Bull. *1,2-Dihydroquinoline.* J. Am. Chem. Soc., **74**, 4519 1952).

[10] L. Doub a. J. M. Vandenbelt. *The ultraviolet Spectra of Simple unsaturated compounds.* I. *mono and p-disubstituted Benzene derivatives.* J. Am. Chem. Soc., **69**, 2716 (1947).

[11] R. B. Woodward a. E. C. Kornfeld. *The action of alcali on Chloralquinoline.* J. Am. Chem. Soc., **70**, 2510 (1948).

P. Grammaticakis. *Contribution à l'étude de l'absorption dans l'UV-moyen et le visible de quelques aldehydes et cétones aromatiques ainsi que de certains de leurs dérivés fonctionnels.* Bull. Soc. Chim. France, **20**, 821 (1953).

Sulla determinazione del grado di sicurezza nel calcolo a rottura

Nota del dott. ing. **Giuliano Augusti**
presentata dal socio ordinario prof. **V. Franciosi**

(Adunanza del dì 4 giugno 1960)

PREMESSA.

Nello spirito del « limit design », basato — com'è noto — sulla teoria dei corpi perfettamente plastici e ormai universalmente conosciuto da studiosi e tecnici, è stata recentemente fatta notare la convenienza della determinazione diretta del minimo coefficiente di sicurezza di una struttura la cui condizione di carico sia individuata a meno di alcuni parametri [1]. Si è così giunti ad alcune interessanti conclusioni relative agli archi da ponte, soggette però alla limitazione di poter considerare trascurabile l'influenza dello sforzo normale sul valore del momento limite e sull'ubicazione della cerniera plastica.

In questo studio, sulla scorta di alcuni principi fondamentali della teoria della plasticità (richiamati per comodità del lettore all'inizio della trattazione), si dimostra nel caso più generale il teorema fondamentale del calcolo a rottura [2] e si riprende in esame la determinazione del minimo coefficiente di sicurezza di una struttura, senza alcuna limitazione per quanto riguarda le caratteristiche di questa e le condizioni di plasticizzazione. I risultati ottenuti si applicano quindi allo studio degli archi da ponte.

LA LEGGE DELLO SCORRIMENTO PLASTICO [1].

1) Un generico stato tensionale in equilibrio può in ogni punto essere rappresentato da n grandezze scalari $Q_1 \dots Q_n$, che chiameremo *componenti generalizzate della tensione* ($n \leqslant 6$). Se $q_1 \dots q_n$ sono le corrispondenti *componenti generalizzate della deformazione plastica* [2], il lavoro

---

[1] Questo paragrafo si basa sulle esposizioni del PRAGER [3] e del HODGE [4], i quali riportano anche un'abbondante bibliografia dei lavori originali.

[2] Trattando esclusivamente il moto infinitesimo che ha luogo all'istante del collasso, possiamo parlare di « deformazioni » plastiche, a loro volta infinitesime, e di spostamenti ad esse associati. Quando viceversa si esaminano deformazioni plastiche finite, bisogna introdurre la « velocità di deformazione » e la « velocità di spostamento ». Pertanto tutto quello che diremo resta valido, con la materiale sostituzione di dq_i/dt a q_i e di $\overline{du}/dt$ a $\overline{u}$.

plastico dissipato per unità elementare di struttura nel moto infinitesimale associato alle q_i (*dissipazione*) è dato da:

$$D = Q_1 q_1 + \dots + Q_n q_n \tag{1}$$

La scelta delle Q_i , q_i non è unica, e dipende dalla convenienza del problema in esame. Per esempio, in una trave inflessa conviene assumere quale unica componente generalizzata di tensione il momento flettente M; la corrispondente componente di deformazione plastica è l'incremento di curvatura plastica $\Delta\mu$. La dissipazione è quindi:

$$D = M \Delta\mu \tag{2}$$

e il lavoro dissipato nell'intera struttura è:

$$L_p = \int_0^l D \, dl = \int_0^l M \, \Delta\mu \, dl \quad . \tag{3}$$

Nelle usuali applicazioni alle travi, si considerano le $\Delta\mu$ concentrate in tratti l_j di lunghezza nulla (*cerniere plastiche*) e quindi l'integrale (3) diventa una sommatoria estesa alle $n+1$ cerniere plastiche:

$$\lim_{l_j \to 0} \int_0^{l_j} \Delta\mu \, dl_j = \Theta_j \quad ; \quad L_p = \sum_1^{n+1}{}_j \, M_j \, \Theta_j \tag{3'}$$

Per un continuo tridimensionale, le componenti generalizzate di tensione e di deformazione possono essere identificate con le note componenti speciali:

$$\begin{aligned} &Q_1 = \sigma_x \; ; \; Q_2 = \sigma_y \; ; \dots\dots ; Q_6 = \tau_{xy} \; . \\ &q_1 = \varepsilon_x \; ; \; q_2 = \varepsilon_y \; ; \dots\dots ; q_6 = \gamma_{xy} \; . \end{aligned} \tag{4}$$

notando esplicitamente che le $\varepsilon_i \; \gamma_{jk}$ che compaiono nelle (4) sono esclusivamente le aliquote *plastiche* della deformazione. La dissipazione è in questo caso:

$$D = \sigma_x \varepsilon_x + \sigma_y \varepsilon_y + \dots + \tau_{xy} \gamma_{xy} \tag{5}$$

e il lavoro dissipato totale:

$$L_p = \int_V D \, dV = \sum_1^6{}_i \int_V \sigma_i \, \varepsilon_i \, dV \tag{6}$$

avendo indicato con σ_i ed ε_i la generica componente di tensione e di deformazione.

2) La condizione di plasticizzazione in un punto — secondo uno qualsiasi dei criteri — è espressa da una relazione tra le componenti di tensione:

$$\Phi\ (Q_1 \ldots Q_6) = 0 \tag{7}$$

La (7), nell'S_6 di coordinate Q_i, rappresenta una superficie chiusa continua contenente l'origine (*frontiera di snervamento*). Ciascun punto della frontiera di snervamento può essere considerato l'estremo di un vettore $\bar{Q}$ uscente dall'origine, di componenti $Q_1 \ldots Q_6$, che individua uno stato tensionale al limite di plasticizzazione. Le ipotesi fondamentali della teoria della plasticità sono la convessità della superficie (7) e la legge dello scorrimento plastico, la quale è espressa dalle sei relazioni tra le componenti di tensione e di deformazione:

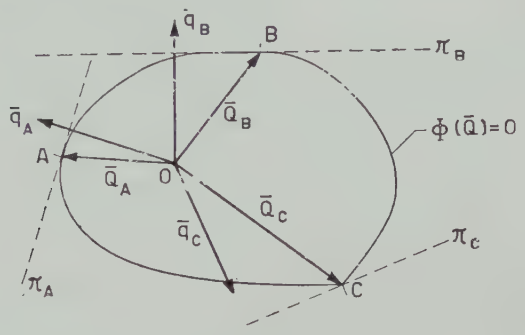


Fig. 1.

$$q_i = \lambda \frac{\partial \Phi}{\partial Q_i} \qquad (i = 1, \ldots 6) \tag{8}$$

essendo λ un fattore arbitrario positivo.

In termini geometrici, si pensi di sovrapporre all'S_6 delle tensioni, già considerato, l'S_6 delle deformazioni, in modo che coincidano gli assi $Q_i - q_i$. Per le (8), il vettore $\bar{q}$, di componenti $q_1 \ldots q_6$, è diretto secondo la normale uscente dalla frontiera di snervamento nel punto individuato dal corrispondente vettore $\bar{Q}$ (punto A, Fig. 1). Nei punti singolari della frontiera (come il punto C, Fig. 1) questa relazione di ortogonalità si conserva, nel senso che $\bar{q}$ è normale a uno degli iperpiani π_c passanti per C e non secanti la frontiera; allo stesso vettore $\bar{Q}$ possono però associarsi infinite direzioni di $\bar{q}$. Se la frontiera presenta delle zone di curvatura nulla (punto B, Fig. 1), alla stessa direzione di $\bar{q}$ si associano infiniti vettori $\bar{Q}$: nei punti come B e C si perde quindi la biunivocità della relazione tra $\bar{Q}$ e la direzione di $\bar{q}$, che sussiste per frontiera perfettamente regolare.

3) Con la simbologia geometrica adottata, la dissipazione può scriversi:

$$D = \bar{Q} \times \bar{q} \quad . \tag{9}$$

Dalla (9), sotto il vincolo della convessità della frontiera e ricordando le relazioni di ortogonalità (8), si traggono due importanti corollari che utilizzeremo nel seguito:

a) fissate le componenti della deformazione, cioè il vettore q, la dissipazione è univocamente determinata in qualsiasi punto della frontiera:

$$D = D\ (q_1 \ldots q_6) \tag{10}$$

b) fissato $\bar{q}$, la dissipazione effettiva D è non minore di qualsiasi dissipazione fittizia D^* ottenuta associando a $\bar{q}$ uno stato tensionale $\bar{Q}^*$ che non superi la condizione di plasticizzazione [3]):

$$D = \bar{Q} \times \bar{q} \geqslant D^* = \bar{Q}^* \times \bar{q} \quad . \tag{11}$$

Il teorema fondamentale del calcolo a rottura generalizzato.

4) Sia dato un continuo tridimensionale comunque vincolato [4]) soggetto a una determinata distribuzione di forze esterne $k \Sigma F$ la cui intensità dipende dal solo parametro k.

Se esiste un campo di tensioni $\bar{Q}_\psi$ che non supera in nessun punto la condizione di plasticizzazione ed è in equilibrio con i carichi $\psi \Sigma F$, ψ si definisce *moltiplicatore staticamente ammissibile* dei carichi ΣF.

Sia assegnato un *meccanismo di collasso,* cioè un campo di deformazioni plastiche $\bar{q}$ tali da rendere possibili degli spostamenti $\bar{u}$ congruenti con i vincoli del continuo ma peraltro arbitrari. Se il lavoro svolto dai carichi $\gamma \Sigma F$ per lo spostamento dei rispettivi punti di applicazione eguaglia il lavoro plastico dissipato L_p, γ è per definizione un *moltiplicatore cinematicamente sufficiente* dei carichi ΣF.

Il fattore k cresca lentamente dal valore 0: in ciascun punto del continuo lo stato di tensione e di deformazione varia in maniera ben definita, dipendentemente dai vari fattori fisico-geometrici, finchè per un certo valore $s \Sigma F$ dei carichi diventa possibile un moto infinitesimo (*moto di collasso*) senza ulteriore aumento dei carichi: s è per definizione il *coefficiente di sicurezza* dei carichi ΣF.

---

[3]) La (11) esprime il « principio del massimo lavoro plastico », il quale può sostituire una delle due ipotesi fondamentali, che diventa a sua volta un corollario.

[4]) Quanto si dirà è valido anche per strutture mono- e bidimensionali, salvo a sostituire gli integrali di volume rispettivamente con integrali di linea e di superficie.

Le precedenti definizioni valgono anche nel caso che una parte ΣG delle forze agenti sia di valore determinato e invariabile, cioè che i carichi assumano l'aspetto: $\Sigma G + k \Sigma F$ (*carico non proporzionale*).

5) Il teorema fondamentale del calcolo a rottura [2] assicura che per un continuo rigido-plastico qualsiasi γ è non minore di qualsiasi ψ:

$$\gamma \geqslant \psi \tag{12}$$

Dimostriamo la (12) nel caso di carico non proporzionale; ci si riconduce al caso del carico proporzionale ponendo $G \equiv 0$.

Consideriamo il già definito *meccanismo di collasso* arbitrario $\bar{q} - u$ come un sistema di spostamenti virtuali del sistema equilibrato di forze esterne $\psi \Sigma F$ e tensioni Q_ψ: si ha immediatamente:

$$\psi \Sigma (F \times \bar{u}) + \Sigma (G \times \bar{u}) = \int_V (Q_\psi \times \bar{q}) \, dV \tag{13}$$

La definizione di γ fornisce a sua volta:

$$\gamma \Sigma (F \times \bar{u}) + \Sigma (G \times \bar{u}) = \int_V (\bar{Q} \times \bar{q}) \, dV = L_p \tag{14}$$

Confrontando la (13) e la (14) e ricordando la (11), si dimostra immediatamente la (12).

Essendo quindi s, per definizione, contemporaneamente un γ e uno ψ, esso è unico: infatti se esistessero due diversi valori di s, per esempio $s_1 < s_2$, si avrebbe:

$$s_1 = \gamma_1 \quad ; \quad s_2 = \psi_2 \quad ; \quad \gamma_1 < \psi_2$$

e quest'ultima diseguaglianza è in contrasto con la (12). Pertanto, i γ e gli ψ costituiscono due classi contigue di cui s è l'elemento di separazione.

6) Si noti che nella dimostrazione della (12) si è fatto ricorso alla definizione di γ data al n. 4 ed espressa dalla (14). Nelle applicazioni, al fine di avere una limitazione superiore e una inferiore al coefficiente di sicurezza, conviene — trovato un valore di γ — ottenere da questo un valore di ψ. A questo scopo va determinato in ogni punto del continuo in esame uno stato tensionale in equilibrio con i carichi $\gamma \Sigma F$ e compatibili con il meccanismo. In altre parole, se $\bar{Q}$ sono le tensioni legate alle $\bar{q}$ dalla legge dello scorrimento plastico, si deve imporre l'equilibrio tra i carichi $\gamma \Sigma F$ e le tensioni $\bar{Q}$, equilibrio del quale la (14) è condizione necessaria ma non sufficiente: in questo modo si restringe il campo di definizione dei γ, e non è

più possibile — in generale — assegnare il meccanismo di collasso in maniera completamente arbitraria (cfr. [2]).

Il caso di spostamenti non trascurabili.

7) Quanto detto nei paragrafi precedenti, e in particolare il teorema fondamentale, vale in rigore per sistemi rigido-plastici, cioè vale se all'atto del prodursi del moto cinematico di collasso gli spostamenti avvenuti sono trascurabili. Se invece si sono prodotti degli spostamenti $\bar{u}_o$ [5]) i quali hanno alterato sensibilmente la geometria della struttura, tutto resta valido ma con riferimento alla struttura così modificata. Quindi il coefficiente di sicurezza, pur essendo unico per ogni sistema di $\bar{u}_o$, risulta funzione degli $\bar{u}_o$ e quindi, attraverso questi, della storia della struttura; si perdono così i vantaggi di semplicità ed eleganza del calcolo a rottura, e la ricerca dell'effettivo s andrebbe eseguita passo passo insieme con il calcolo delle deformazioni al crescere del carico.

Il grado di sicurezza di una struttura.

8) Sia data una struttura soggetta a carichi fissi G di valore determinato, e a carichi k F, i quali sono per ciascun punto della struttura definiti in direzione e verso, ma che possono esserci o mancare: il caso più semplice e insieme più comune di una simile condizione di carico è quello di una struttura che può essere sottoposta a una distesa di carichi verticali uniformi comunque segmentabili [1].

Al fine di giudicare della sicurezza della struttura interessa conoscere il più piccolo coefficiente di sicurezza tra quelli relativi a ciascuna delle possibili combinazioni dei carichi k F. Questo coefficiente di sicurezza, che chiameremo s^*, è evidentemente non maggiore di qualsiasi γ della struttura in esame, ed è quindi:

$$s^* = \gamma_{\min} \tag{16}$$

dove il minimo di γ va inteso riferito sia ai meccanismi di collasso sia alle condizioni di carico. Le suddette condizioni di minimo possono però ridursi a quelle dipendenti dai soli meccanismi attraverso il seguente ragionamento.

Fissiamo un meccanismo e riscriviamo la (14) sotto altra forma:

$$\gamma = \frac{\int_V D\, dV - \Sigma\,(G \times \bar{u})}{\Sigma\ (F \times \bar{u})} \tag{14'}$$

---

[5]) Dovuti per esempio alle deformazioni elasto-plastiche del sistema durante il carico, o a variazioni termiche, etc., ovvero arbitrari.

Ricordando la (10), si ricava immediatamente che il numeratore della (14′) è funzione univoca del meccanismo: il più piccolo γ relativo al meccanismo prescelto, γ^*, si ottiene quindi rendendo massimo il denominatore, e cioè ponendo $F \neq 0$ solo nei punti in cui la componente della u nella direzione della F è concorde col verso di questa. Il coefficiente di sicurezza della struttura s^* è quindi il minimo dei γ^*.

Il grado di sicurezza degli archi da ponte. Esempio numerico.

9) Nel caso dei ponti ad arco, le possibili distribuzioni di carico accidentale usualmente considerate sono distese di carico uniforme comunque segmentabili. Ma essendo la deformata di collasso certamente del tipo rappresentato in fig. 2, per quanto detto al n. 8 il minimo s, cioè s^*, corrisponde

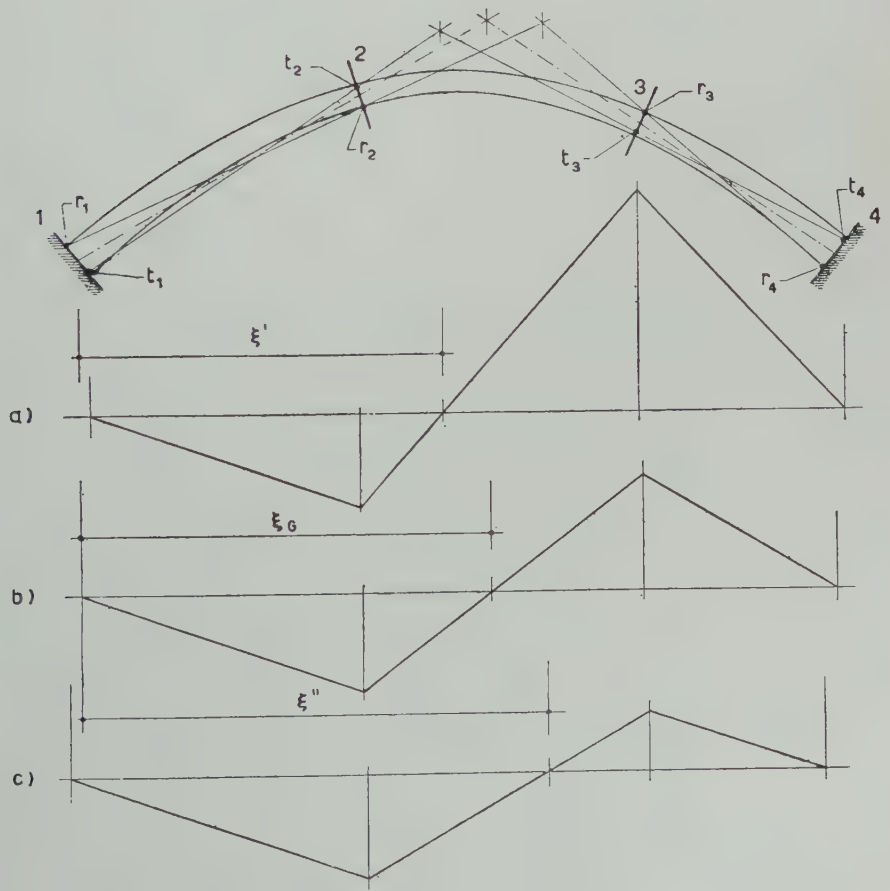


Fig. 2.

a una distesa di carico accidentale estesa dall'imposta a una certa ascissa [6]).

Le componenti generalizzate di tensione che influiscono sensibilmente sul coefficiente di sicurezza di un arco sono, com'è noto, il momento flettente M e lo sforzo normale N; le corrispondenti componenti di deformazione sono la rotazione relativa Θ e lo spostamento relativo δ dei baricentri delle due facce della cerniera plastica [7]).

La frontiera di snervamento $\Phi(M, N) = 0$ ha l'aspetto della Fig. 3. Siccome si può senz'altro affermare che nelle cerniere plastiche è $N < 0$, $M \neq 0$,

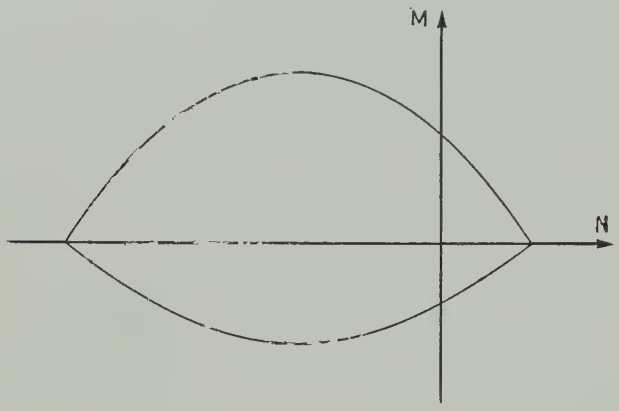


Fig. 3.

si ottiene dalla legge dello scorrimento plastico che la rotazione relativa delle due facce della cerniera avviene intorno a un asse, di eccentricità $e = \frac{\delta}{\Theta} = \frac{dM}{dN}$, compreso tra l'asse attorno a cui avviene la rotazione per flessione pura [8]) e l'asse orizzontale tangente superiormente o inferiormente alla sezione, rispettivamente per $M < 0$ e per $M > 0$.

Fissate le sezioni in cui si formano le cerniere plastiche, le tracce dei suddetti assi limiti siano t_i ed r_i (Fig. 2): la catena cinematica di collasso è compresa tra quelle segnate a tratto pieno, cui corrispondono le deformate a e c, e quindi il carico accidentale cui corrisponde il più piccolo γ (per plasticizzazione delle sezioni fissate) va esteso dalla imposta a un'ascissa compresa tra ξ' e ξ''. La catena cinematica con cerniere nei baricentri delle

---

[6]) Risultato dimostrato per via diretta in [1], sotto l'ipotesi restrittiva che l'unica componente generalizzata di tensione fosse il momento flettente.

[7]) Conserviamo l'ipotesi, usuale per il « limit design » delle strutture monodimensionali, della concentrazione delle deformazioni plastiche in corrispondenza di singole sezioni rette (*cerniere plastiche*).

[8]) Passante per il baricentro della sezione nel caso di sezione omogenea ad asse di simmetria orizzontale; per il baricentro del ferro compresso per sezione in c. a. ad armatura simmetrica; etc.

sezioni plasticizzate è segnata a tratto e punto; la deformata corrispondente è la *b*, che ha ordinate positive dall'imposta all'ascissa ξ_G (Fig. 2).

Se le sezioni di formazione delle cerniere si fissano con l'ausilio della Tabella riportata in [1] e si calcola γ per carico accidentale esteso rispettivamente fino a ξ', ξ_G e ξ'' [9]), i tre valori di γ così ottenuti differiscono di

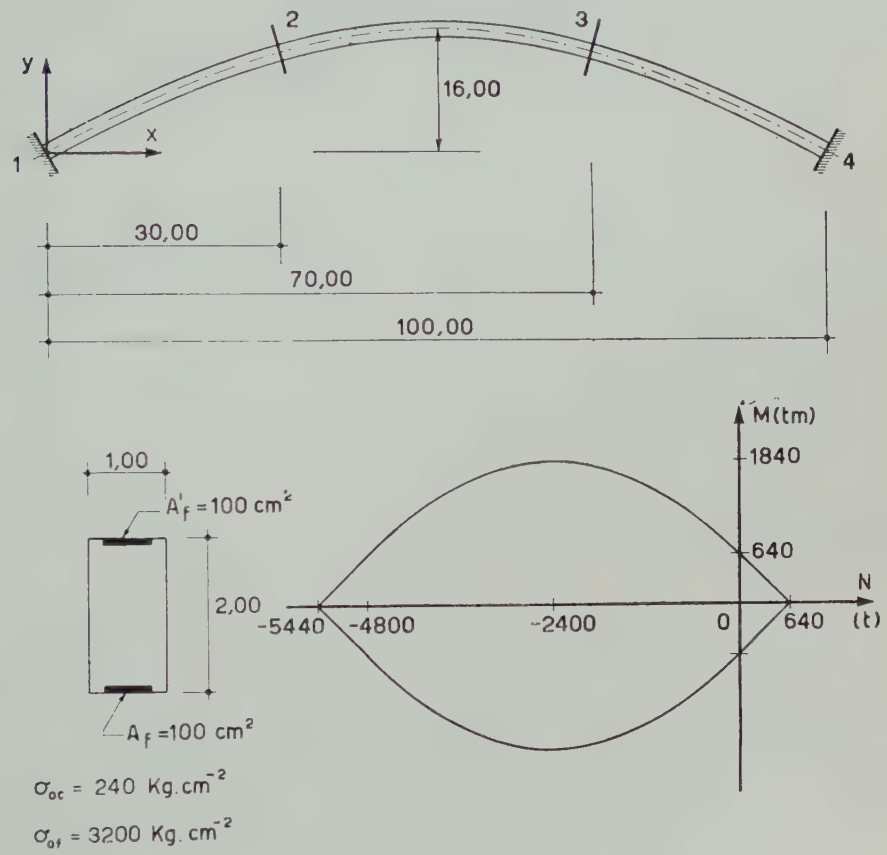


Fig. 4.

solito poco l'uno dall'altro; il più piccolo di questi può — con approssimazione sufficiente ai fini tecnici — ritenersi eguale ad s^*.

10) A conferma di quanto affermato al n. 9 e per illustrazione del procedimento numerico, si riporta la ricerca di s^* per l'arco incastrato in c. a.

---

[9]) Sia la scelta delle sezioni che il calcolo di γ vanno in genere eseguiti per successive approssimazioni, introducendo i momenti limiti M_{ON} calcolati in presenza di sforzo normale secondo la legge $\Phi(M, N) = 0$. Una volta fissate le sezioni di plasticizzazione e la condizione di carico, il calcolo di γ può semplificarsi, secondo una nota osservazione [2], operando sempre sulla deformata con cerniere baricentriche.

a sezione costante e curva d'asse parabolica della Fig. 4, sottoposto a un carico fisso uniformemente ripartito $g = 8\ t/ml$ e a un carico accidentale p.

Essendo M_{ON} praticamente costante lungo tutto l'arco, le cerniere plastiche si formano nelle sezioni di ascissa 0,00; 30,00; 70,00; 100,00 m [1]; le ascisse ξ', ξ_G e ξ'' valgono rispettivamente 43,52; 50,00; 56,48 m. Nella seguente Tabella si riassume la ricerca del moltiplicatore cinematicamente sufficiente γ per le tre relative condizioni di carico.

		$M_{ON}^{(1)}$	$M_{ON}^{(2)}$	$M_{ON}^{(3)}$	$M_{ON}^{(4)}$	γp
		(tm)				(t/ml)
a) Carico accid. da 0,00 a 50,00 m.						
n^{mo}	tentativo	— 1700	+1570	— 1570	+1600	14,8
$(n+1)^{mo}$	»	— 1690	+1560	— 1560	+1600	14,7
b) Carico accid. da 0,00 a 43,52 m.						
n^{mo}	tentativo	— 1550	+1550	— 1550	+1550	15,1
$(n+1)^{mo}$	»	— 1660	+1500	— 1500	+1540	14,9
c) Carico accid. da 0,00 a 56,48 m.						
n^{mo}	tentativo	— 1730	+1620	— 1620	+1650	16,0
$(n+1)^{mo}$	»	— 1740	+1630	— 1630	+1640	16,1

Si è quindi controllato che il carico

$$g + \gamma_{min}\ p = 8{,}00 + 14{,}70\ \text{t/ml}$$

è un carico statisticamente ammissibile; può pertanto ritenersi:

$$s^*p = 14{,}70\ \text{t/ml}$$

Napoli, Istituto di Scienza delle Costruzioni e Costruzioni di Ponti, maggio 1960.

Riassunto. — Si espone la legge dello scorrimento plastico con le sue più importanti conseguenze. Si dimostra il teorema fondamentale del calcolo a rottura nel caso del continuo tridimensionale. Si discute quindi della ricerca del minimo coefficiente di una struttura la cui condizione di carico è nota solo a meno di alcuni parametri; i risultati ottenuti vengono particolarizzati nel caso degli archi da ponte.

Summary. — The plastic flow rule and its most important conseguences are briefly discussed. The fundamental theorem of limit analysis is demonstrated for a tridimensional continuum. Then the paper deals with the computation of minimum collapse load of a structure which is designed for several load conditions; the results are applied to the computation of the safety degree of a reinforced concrete arch.

BIBLIOGRAFIA

[1] A. Raithel. *Sul grado di sicurezza dei ponti ad arco.* Giorn. Genio Civ., 1959, n. 9.

[2] V. Franciosi. *Il teorema fondamentale del calcolo a rottura.* L'ingegnere, 1955, n. 12. [Si veda anche: *Ponti ad arco con impalcato sospeso*, pag. 47 e segg. Milano, Hoepli, 1958].

[3] W. Prager. *Probleme der Plastizitätstheorie.* Basel, Birkhäuser, 1955. [In traduzione francese: *Problèmes de plasticité theorique.* Paris, Dunod, 1959].

[4] Ph. G. Hodge. *Plastic analysis of structures.* Part II. New York, Mc Graw-Hill, 1959.

Anomalie geomagnetiche sul Vesuvio.

Nota del dott. **Izumi Yokoyama**, *presentata dal socio* **Giuseppe Imbò**

(Adunanza del dì 4 giugno 1960)

1. — *Introduzione.*

In vulcanologia il metodo geomagnetico è uno dei più utili per intraprendere indagini sulla struttura sotterranea e sulle attività dei vulcani, soprattutto sui vulcani basaltici. Si osserva però che il metodo geomagnetico da solo deve essere considerato come approssimativo, però esso può considerarsi integrativo dei metodi: gravimetrico e sismico, nonchè delle ricerche geologiche.

All'Osservatorio Vesuviano G. Imbò ha dato inizio dal 1958 allo studio delle variazioni di tre elementi (H. Z. D.) del campo magnetico terrestre. Si vuole in questa nota preliminare dare brevi notizie sul rilevamento geomagnetico del Gran Cono del Vesuvio, effettuato dall'Autore.

2. — *Anomalie geomagnetiche sul Vesuvio.*

Il rilevamento geomagnetico sul Vesuvio è stato eseguito nella primavera del 1959, e durante questo periodo il Vesuvio era completamente quiescente. Le variazioni nelle componenti, orizzontale e verticale, del campo terrestre sono state osservate mediante due bilance di Schmidt. Nella discussione presente, però, i valori assoluti, come sarà mostrato, non sono sempre necessari per interpretare le anomalie geomagnetiche.

La sensibilità delle bilance è stata di circa 10 γ per una divisione della scala, con possibilità di garantire i 3/10 di divisione. I valori osservati sono stati corretti per le variazioni diurne mediante riferimenti ai contemporanei valori rilevati dai magnetogrammi ottenuti all'Osservatorio Vesuviano. Le stazioni di osservazione sono state 76. Esse sono distribuite sul cono centrale del Vesuvio, la cui base trovasi a circa 600 m. di altezza sul livello del mare. La distribuzione delle stazioni è mostrata nella fig. 1 e i valori osservati sono riportati nella Tavola I.

Allo scopo di avere un'idea della tendenza generale della distribuzione delle anomalie geomagnetiche, onde eliminare l'influenza della topografia locale sui singoli valori, si sono dedotti i valori medi ottenuti entro zone

TABELLA I.

Valori relativi osservati.

Staz. N.	Altitudine (in metri)	Componente orizzontale (in γ)	Componente verticale (in γ)
1	612	2031	1681
2	625	998	340
3	755	2259	1992
4	1160	1059	6732
5	1155	2065	7758
6	1150	1724	7157
7	1100	1305	3877
8	1050	1516	3061
9	1000	1674	2994
10	950	425	4670
11	900	1030	1722
12	830	1104	1140
13	1100	2092	4195
14	1050	2599	3667
15	1000	1771	4569
16	950	2771	4675
17	900	1232	4209
18	850	2018	4115
19	800	1776	2513
20	1151	351	4921
21	1100	1821	4017
22	1050	2127	3836
23	1000	2658	4456
24	950	3017	3652
25	900	2999	4274
26	850	2916	3044
27	816	1077	4680
28	800	3699	3254
29	822	3300	5746
30	855	3385	4914
31	1180	974	6554
32	1225	1944	5232
33	1280	4965	6451
34	1205	1430	7524
35	1250	— 12	6642

(*continuazione Tabella I*)

Staz. N.	Altitudine (in metri)	Componente orizzontale (in γ)	Componente verticale (in γ)
36	1270	812	6138
37	1200	2024	4648
38	1150	1719	2728
39	1100	1131	2415
40	1050	93	4796
41	1000	962	3871
42	940	1561	2857
43	970	470	4453
44	892	— 606	2994
45	900	— 20	3054
46	900	1571	3236
47	900	1347	3924
48	875	1197	4835
49	930	1150	5014
50	930	2611	3978
51	925	5676	5938
52	1240	831	8645
53	1270	1219	5542
54	1220	1072	3898
55	1125	548	3248
56	1050	1157	2868
57	1040	753	4180
58	950	786	4355
59	950	1730	3430
60	950	2640	5630
61	1000	1581	2455
62	950	1800	2158
63	860	2157	2827
64	800	1195	2400
65	733	2988	3825
66	675	5116	2379
67	630	3382	3810
68	595	4102	3337
69	600	2668	2646
70	615	2554	1525
71	648	2628	1927
72	670	2323	1646
73	925	2284	3563
74	850	1895	2611
75	835	1612	3585
76	775	2189	4482

relativamente estese. Nel caso particolare le stazioni di osservazione non sono state sufficientemente dense.

Per eliminare gli effetti topografici sono stati dedotti i valori medi in ciascuna maglia, di 250m × 250m. I dati ottenuti sono riportati nelle figg. 2,

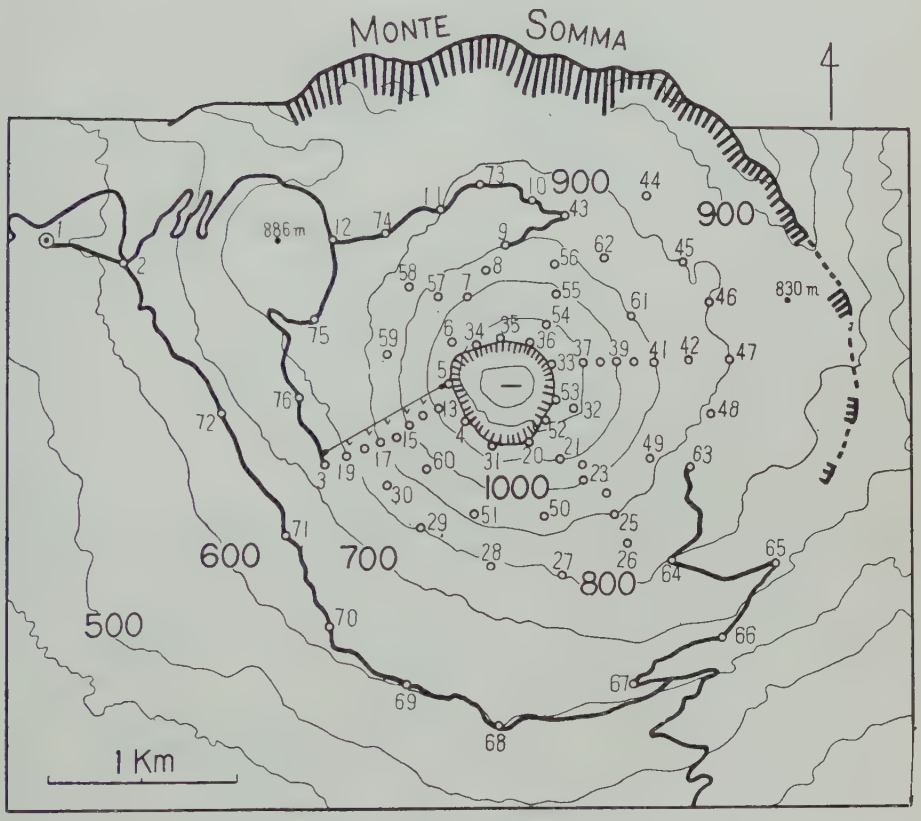


Fig. 1. — Distribuzione delle stagioni di osservazione.

dove i valori sottolineati denotano le osservazioni singole. Nelle figure 2 sono tracciate anche le isodinamiche, distanziate di 1.000 γ.

Come è stato in precedenza mostrato [1], le anomalie geomagnetiche sui vari vulcani sono in prima approssimazione attribuibili a dipoli sotterranei. Invero il campo geomagnetico anomalo può essere considerato corrispondente a quello generato per magnetizzazione uniforme della massa della montagna, nella supposizione che essa sia di forma ellissoidale oppure di forma conico-circolare.

La prima approssimazione corrisponde al metodo seguito da Haalck-Koenigsberger, mentre la seconda venne adottata da T. Rikitake [2].

Per l'applicazione di simili procedimenti è necessario supporre uniforme la magnetizzazione oltre che della massa della montagna anche di quella sottostante, in rapporto alle dimensioni effettive del vulcano. Pertanto lo scrivente ritiene che il metodo dianzi ricordato possa venir considerato di seconda approssimazione nello schema di cui la prima approssimazione

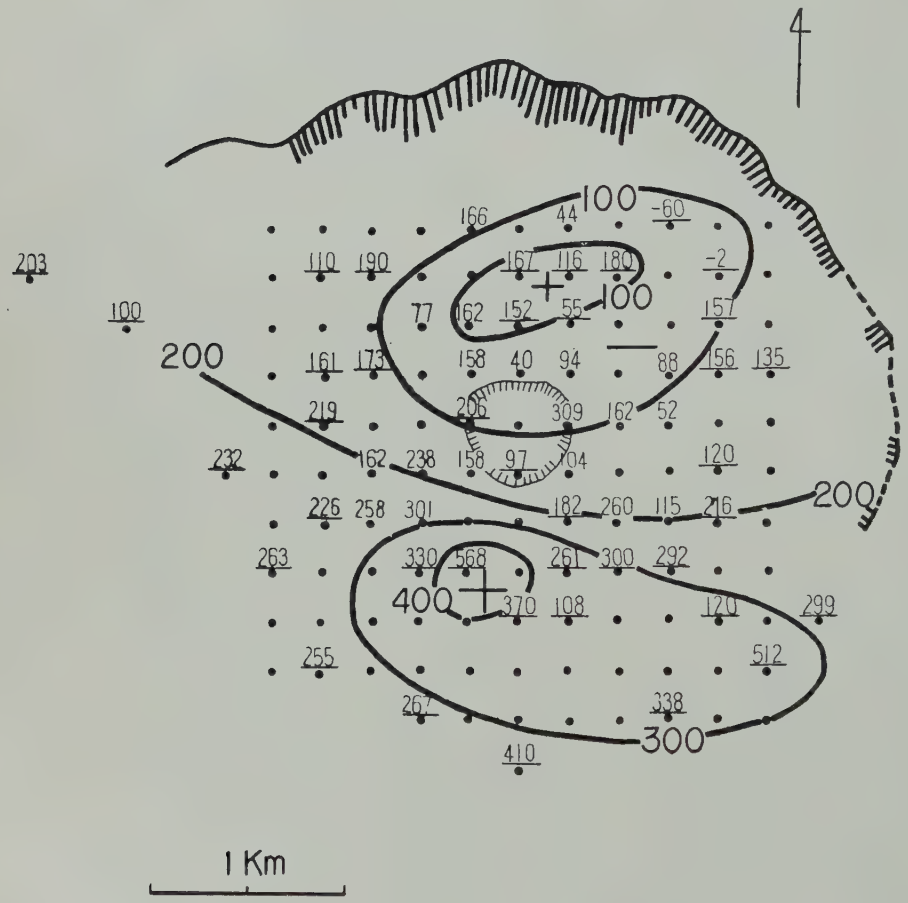


Fig. 2 (*a*). — Distribuzione dei valori relativi della componente orizzontale (la unità è 10γ).

è quella di un dipolo, i cui due elementi caratteristici sono il momento e la profondità. Questa approssimazione col campo di un dipolo riesce interessante nella determinazione della struttura sotterranea dei vulcani, specie se viene applicata insieme agli altri metodi gravimetrici, sismici e giovandosi anche di indagini geologiche, pur restando un procedimento di prima approssimazione o meglio di schematizzazione.

Le componenti geomagnetiche dovute al dipolo sotterraneo, e cioè la componente orizzontale ΔH, la componente verticale ΔZ e la declinazione δ sono espresse rispettivamente da:

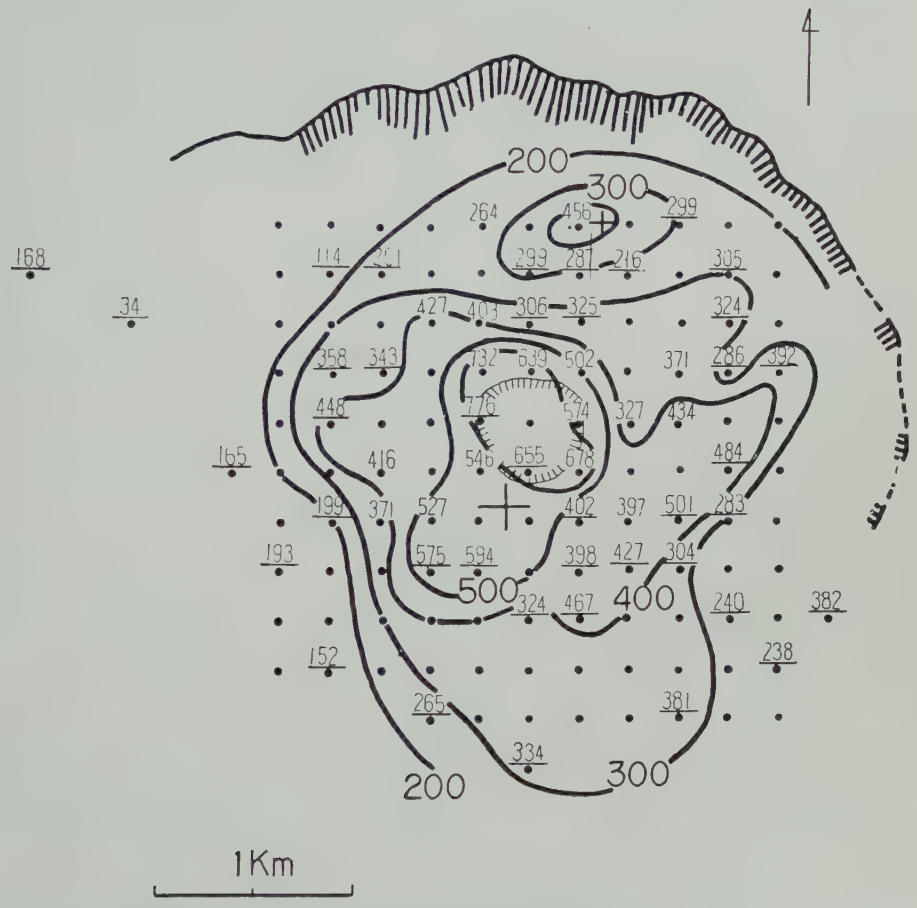


Fig. 2 (*b*). — Distribuzione dei valori relativi della componente verticale (la unità è 10γ).

$$(1)\qquad \begin{cases} \Delta H = - M_x \dfrac{1}{r^5}\left(d^2 - 2x^2 + y^2 + 3\,x\,d\,\dfrac{Z_0}{H_0}\right) \\ \Delta Z = - M_z \dfrac{1}{r^5}\left(x^2 - 2\,d^2 + y^2 + 3\,x\,d\,\dfrac{H_0}{Z_0}\right) \\ \tan\delta = M_z \dfrac{3y}{r^5}\left(\dfrac{x}{Z_0} - \dfrac{d}{H_0}\right) \end{cases}$$

In queste M_x, M_z, r e d denotano rispettivamente le componenti: orizzontale e verticale del momento del dipolo, la distanza dal dipolo e la

profondità del dipolo. L'origine delle coordinate coincide col centro del dipolo. Un esempio di distribuzione per latitudine media, dove H_o è approssimativamente uguale a Z_o, è mostrato nella figura 3.

Il confronto della distribuzione delle anomalie geomagnetiche sul Vesuvio con gli schemi teorici corrispondenti della figura 3 lascia dedurre che le anomalie osservate possono attribuirsi al campo dovuto ad un dipolo sotter-

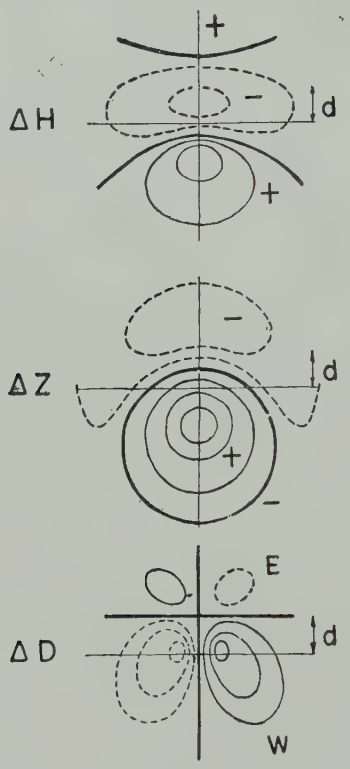


Fig. 3. — Distribuzione delle anomalie magnetiche dovute a un dipolo sotterraneo alla latitudine media (*d* denota la profondità del dipolo).

raneo, sebbene le piccole anomalie in ambedue le componenti siano disposte lungo le pendici meridionali del cono. La profondità del dipolo corrispondente è stimata a circa 700 m sotto la cima (media) del cono (e quindi a circa 300 m sopra il livello del mare) ed il campo normale, in misure relative, viene a corrispondere a circa 2.000 γ ed a circa 3.000 γ per le componenti rispettivamente: orizzontale e verticale.

3. — *Anomalie geomagnetiche intorno al cratere.*

Dalle figure 2, si rileva che le anomalie intorno al cratere per ambedue le componenti sono notevolmente elevate. La distrbiuzione azimutale di esse

è mostrata nelle figure 4. Dalle linee isodinamiche relative alla componente orizzontale è stato determinato il valore rappresentativo per il centro del cratere, ritenuto coincidente col valore medio dei valori rilevati lungo il bordo craterico. Tale valore risulta di 1.000 γ. Si osserva che le lineee isodinamiche relative alla componente verticale sono approssimativamente concentriche rispetto al centro craterico.

Al cratere c'è grande difetto di massa. Per la correzione relativa si suppone che agisca un dipolo il cui momento risulta di segno opposto a quello

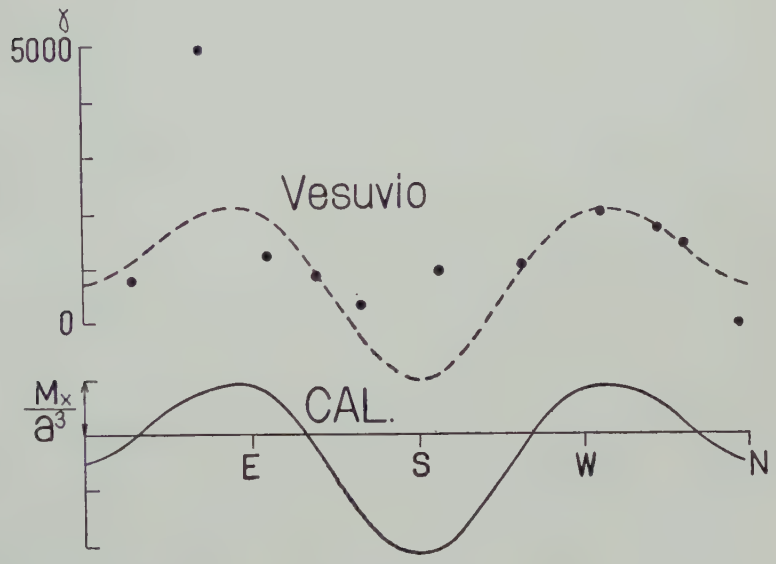


Fig. 4 (*a*). — Distribuzione azimutale del valore relativo della componente orizzontale osservata intorno al cratere del Vesuvio e la curva calcolata assumendo $d = {}^3/_8\ a$ (*a* denota il raggio del cratere).

principale (relativo cioè al monte nel suo insieme). Similmente alla eq. (1), gli effetti di questo dipolo immaginario sono i seguenti:

$$(2)\qquad \begin{cases} \Delta H = M_x\ (a^2 + d^2)^{-5/2}\ (d^2 - 2\ x^2 + y^2 + 3\ x\ d) \\ \Delta Z = M_z\ (a^2 + d^2)^{-5/2}\ (x^2 - 2\ d^2 + y^2 + 3\ x\ d) \\ \tan\delta = -\ M_z\ (a^2 + d^2)^{-5/2}\ 3\sqrt{a^2 - x^2}\ (x - d) \end{cases}$$

in cui *a* denota il raggio orizzontale del bordo craterico (circa 280 m). La profondità del cratere vesuviano raggiunge presso a poco lo stesso valore. Assumendo che la magnetizzazione sia uniforme, la profondità del dipolo (*d*) sarebbe 3/8 di quella del cratere e cioè di circa 105 m. Sostituendo questi valori nella eq. (2), le distribuzioni azimutali delle anomalie sono calcolate,

come mostrato nelle figure 4, dove le ordinate sono funzioni del momento del dipolo e del raggio del cratere. Confrontando le distribuzioni osservate per ambedue le componenti intorno al cratere del Vesuvio con le curve calcolate, la seguente corrispondenza approssimativa è ottenuta:

$$M_x/a^3 \; 10^{-2} \; \Gamma$$

dove $a^3 = 2.2 \times 10^{13}$cc e $M_x = M_z = M \cos 45°$, così si ottiene

$$M = 3 \cdot 1 \times 10^{11} \text{ uem.}$$

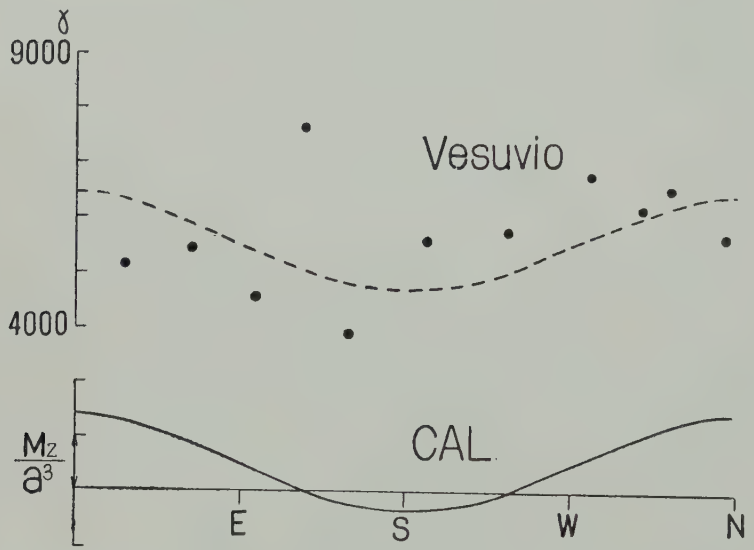


Fig. 4 (*b*). — Distribuzione azimutale del valore relativo della componente verticale osservata intorno al cratere del Vesuvio e la curva calcolata assumendo $d = {}^3/_8 \; a$ (*a* denota il raggio del cratere).

Se il volume del cratere si fa coincidere con quello di un emisfero equivalente, l'intensità della magnetizzazione risulterebbe uguale a

$$J = \frac{3 \cdot 1 \times 10^{11} \text{ uem}}{4 \cdot 4 \times 10^{13} \text{ cc}} = 7 \times 10^{-3} \text{ uem/cc.}$$

Generalmente, la magnetizzazione delle rocce presenta fattezze diverse secondo la loro origine: sedimentaria oppure ignea (vedi bibliografia [3]). Gli ordini di grandezza di magnetizzazione naturale rimanente (NRM) e della suscettività di queste rocce sono mostrati nella Tavola II dove sono considerate le rocce basaltiche come un esempio delle rocce ignee, e per le quali la direzione di NRM generalmnte coincide con quella del campo

magnetico terrestre. La pluralità dei prodotti emessi da un vulcano contribuisce alla magnetizzazione del vulcano nella sua interezza in modi diversi. Mentre le correnti di lava contribuiscono largamente alla formazione della NRM, la materia frammentaria e le ceneri invece contribuiscono principal-

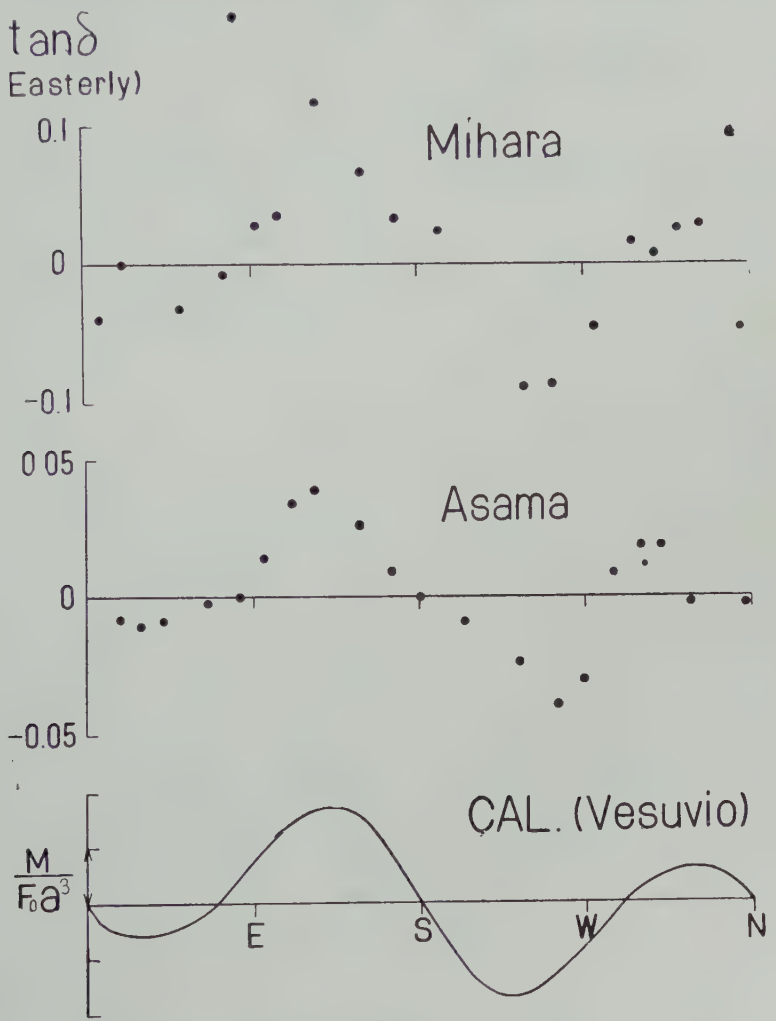


Fig. 5. — Distribuzioni azimutali delle declinazioni magnetiche osservate intorno ai crateri dei vulcani giapponesi e curva calcolata per il Vesuvio.

mente alla formazione della magnetizzazione indotta. Perciò, nella discussione delle anomalie geomagnetiche sui vulcani, l'assunzione delle composizioni e delle distribuzioni di materia espulsa dal vulcano, è molto importante. Nella Tavola II, sono riportati anche i fattori $Q\,(J_n/\chi F_o)$ delle rocce. Si vede che quello delle rocce ignee è notevolmente più grande rispetto

al valore relativo delle rocce sedimentarie, rilevandosi ancora che a parità di valori di χ il fattore Q per le rocce ignee risulta uguale a $10^{-2}/5\times10^{-5}=200$. Questo valore alto mette in evidenza l'utilità del metodo magnetico per lo studio della struttura sotterranea dei vulcani composti da rocce basaltiche.

Si ritiene opportuno qui di far rilevare che le anomalie geomagnetiche sui vulcani possono talvolta variare in relazione alle loro attività, come mostrato dai geofisici giapponesi.

TABELLA II.

Ordine di grandezza di intensità di NRM e suscettività delle rocce.

Roccia	Intensità di NRM J_n (uem/gr)	Suscettività χ(uem/gr)	Magnetizzazione indotta dal campo terrestre χF_o (uem/gr)	$Q=J_n/\chi F_o$
Sedimentaria	10^{-6}	10^{-4}	5×10^{-5}	0.02
Ignea	10^{-2}	10^{-3}	5×10^{-4}	20

In relazione all'intensità di magnetizzazione della montagna nel suo insieme si osserva che il suo valore risulta minore della NRM (J_n) di rocce-campioni e maggiore oppure uguale a χF_o, raggiungendo un valore che dipende dalla struttura generale del vulcano. Da questo punto di vista, il sopraottenuto valore di 7×10^{-3} uem/cc lascia dedurre che il cono centrale vesuviano sia approssimativamente costituito in prevalenza da lava compatta.

In connessione alle anomalie nella declinazione geomagnetica intorno al cratere, nella fig. 5 sono mostrate, per riferimento, le distribuzioni azimutali sui vulcani giapponesi, Asama (osservate da T. Fukutomi [4]) e Mihara (osservate da T. Nagata [5]). Al Vesuvio l'Autore non ha però effettuato misure di declinazione; i valori riportati nella stessa figura si riferiscono ad una curva teorica calcolata alla condizione: $d=3/8\,a$.

4. — *Conclusione.*

Analizzando le distribuzioni delle componenti orizzontale e verticale del campo magnetico terrestre sul Vesuvio, è stato dedotto che esse possono essere attribuite ad un dipolo con centro situato a circa 300 m. sopra il livello del mare ed il cui momento risulta uguale a $M=3.1\times10^{11}$ uem. Si osserva che la posizione del dipolo viene ritenuta corrispondente al centro della montagna, effettiva dal punto di vista geomagnetico.

Dai dati rilevati o assunti viene inoltre dedotto che per la montagna nel suo insieme il valore dell'intensità di magnetizzazione risulta di 7×10^{3}

uem/cc; valore molto vicino a quelli attribuibili a vulcani basaltici e stratificati.

L'autore desidera ringraziare il Direttore dell'Osservatorio Vesuviano, Prof. G. Imbò, che ha dato utilissimi consigli per tutta la durata dello studio attuale. L'autore anche ringrazia sentitamente i Dottori V. Bonasia, R. Pepe e A. Gianfrani che l'hanno aiutato nel rilevamento in campagna.

Riassunto. — L'Autore ha effettuato il rilevamento geomagnetico del Gran Cono Vesuviano nella primavera del 1959.

Come dedotto nello studio di altri vulcani, le anomalie geomagnetiche della zona rilevata corrispondono a quelle prodotte da un dipolo con l'asse coincidente con quello del vulcano.

Il dipolo avrebbe il centro ad un'altezza di 300 m. sul livello del mare ed avrebbe un momento magnetico di $3{,}1 \times 10^{11}$ u.e.m.

Assumendo una magnetizzazione uniforme, si ottiene una intensità di magnetizzazione di 7×10^{-13} u.e.m.

Un tale valore s'accorda con le particolari caratteristiche relative alla natura ed alla struttura del vulcano.

Summary. — Yokoyama made a geomagnetic survey of the Great Cone of Vesuvius in the Spring of 1959. As found from study of other volcanoes, the range surveyed is equivalent to that of a dipole with its axis coinciding with the axis of the volcano.

The dipole should be found at a height of 300 metres above sea level and should have a magnetic moment of $3{,}1 \times 10^{11}$ emu.

Assuming a uniform magnetization, an intensity of magnetization of a value of 7×10^{-13} emu/cc is obtained.

Such a value agrees with the particular characteristics relative to the nature and the structure of the volcano.

BIBLIOGRAFIA.

[1] Yokoyama, I. — *Geomagnetic anomaly on volcanoes with relation to their subterranean structure.* Bull. Earthq. Res. Inst. Univ. Tokyo, **35** (1957), 327-357.

[2] Rikitake, T. — *The distribution of magnetic dip in Oooshima Island and its change that accompanied the eruption of Volcano Mihara 1950.* Bull. Earthq. Res. Inst., **29** (1951), 161-181.

[3] Nagata, T. — *Rock-magnetism* (1953). Maruzen, Tokyo.

[4] Fukutomi, T. — *Zisin,* **2** (1930), 641 (in giapponese).

[5] Nagata, T. — *Magnetic anomalies around volcanic craters.* Bull. Earthq. Res. Inst., **16** (1938), 288-299.

Sull' approssimazione isotermica ad un modello rarefatto di atmosfera lunare.

Nota del socio corrispondente **Tito Nicolini**

(Adunanza del dì 7 maggio 1960)

Emden [1] ha confrontato la distribuzione verticale della temperatura nell'atmosfera terrestre con quella che risulterebbe dall'assunzione di equilibrio radiativo. Il risultato è che la troposfera, o regione atmosferica inferiore, non può essere in equilibrio radiativo, ed essa, come è ben noto, è in equilibrio convettivo; mentre l'equilibrio radiativo appare corrispondere approssimativamente alle condizioni del bilancio di calore della stratosfera: bilancio tra la radiazione che entra dall'esterno nello strato e quella che proviene dalla Terra e va verso l'esterno. Nella stratosfera, l'equilibrio radiativo conduce approssimativamente a condizioni isotermiche (di fatto riscontrate) valide per un notevole intervallo, a partire da una quota di una dozzina o una quindicina di Km. Non è tuttavia da ritenere che vi sia una spiegazione del tutto soddisfacente della stratosfera isotermica (v. D. Brunt, [2]).

È dallo strato isotermico dell'atmosfera terrestre che trova più propria applicazione la teoria cinetica, ed il medio cammino libero molecolare, da pochi centimetri alla base, va crescendo considerevolmente verso l'alto. Molto al disopra, il m. c. l. è grande; finchè, ad alcune centinaia di Km, è dell'ordine della decina di metri, gli urti molecolari sono abbastanza frequenti. Ma quando si giunge a quote di migliaia di Km, anche il m. c. l. diviene assai grande e le molecole vengono a trovarsi nelle condizioni di moti orbitali. Allora non si può neanche parlare propriamente di equilibrio termico, poichè entra in considerazione la ionizzazione che conduce le particelle ionizzate in spirali lungo le linee di forza magnetica, a discendere verso le regioni polari.

Parlando di atmosfera lunare si è in condizioni (debole campo gravitazionale, alta temperatura) quasi al limite di definibilità di un'atmosfera. È evidente che debba esistere una permanente condensazione del gas interplanetario dovuta al campo gravitazionale lunare. Ma a parte il fatto che la densità alla superficie risulta insignificante, non si può ridurre il concetto di atmosfera a semplici sciami di molecole privi di alcuna coesione tra loro e con la superficie lunare, in moti orbitali permanenti intorno all'astro.

Strati molecolari successivi in moti orbitali, hanno ognuno una propria velocità Kepleriana; ogni strato ha una propria probabilità di urti molecolari, ma assai piccola dato l'estremamente grande cammino libero; ed un proprio

valore del momento angolare (o momento delle quantità di moto per massa unitaria) ωr^2, valore che risulta subito fissato dalla 3ª legge di Keplero, $\omega r^2 = \sqrt{Gmr}$ (G=costante della gravitazione, m=massa singola considerata, r=raggio dell'orbita, ω=velocità angolare).

La velocità parabolica (o di evasione delle molecole) e la circolare a distanza qualsiasi r_1 dal centro lunare, sono date da

$$v_p^2 = 2\, v_c^2 = \frac{2\, G\, m_1}{r_1}$$

m_1 essendo la massa lunare. Indicando r_i la distanza di i raggi lunari dal centro L del satellite (cosicchè l'indice $_1$ corrisponde alla superficie), seguono alcuni valori (calcolati da $v_i^2 = v_1^2 r_1 / r_i$)

	r_1	$r_2 = 2r_1$	r_4	r_9	r_{16}	r_{25}	$r_{36} = 36r_1$
v_p =	2.4 Km/sec	1.7	1.2	0.8	0.6	0.5	0.4
v_c =	1.7	1.2	0.8	0.6	0.5	0.4	0.3 Km/sec

Così alle maggiori distanze della tabella, le velocità orbitali rientrano nel rango delle velocità di agitazione termica comuni alle molecole gassose alla superficie terrestre; mentre in prossimità della superficie lunare le velocità Kepleriane sono notevoli.

Ora, considerando la massa terrestre m e la lunare m_1, conviene ricordare brevemente le *curve* denominate *di velocità zero*, o ciò che è equivalente, le *superficie equipotenziali* risultanti da m ed m_1 (che sul piano orbitale dànno le curve equipotenziali).

Vediamo di determinare il punto L_1, tra la Terra T e la Luna L, in cui le forze in giuoco siano in equilibrio relativamente ad un sistema coordinato rotante sul piano orbitale, con l'asse X coincidente sempre con TL. Si tratta cioè di determinare la posizione L_1 di un satellite di massa infinitesima μ orbitante sempre in congiunzione con la Luna; consideriamo il caso semplice ed approssimato di orbite circolari. Le forze in giuoco su una particella in L_1 sono l'attrazione terrestre, la lunare e la forza centrifuga, esprimibili con formole (qui non riprodotte) note dagli elementi della meccanica celeste, in funzione delle masse m ed m_1 e delle distanze TL_1, $L_1 L$, TL.

L'annullamento della loro somma, conduce ad una equazione semplice ma di 5° grado, risolubile ad ogni modo per tentativi. Riferendosi alla figura risulta:

$$L_1 L = 0.150\ T L \cong 58000\ \text{Km}$$

Si può verificare che vi sono altri due punti soddisfacenti alla condizione di moto solidale allineato: L_2 a distanza lievemente maggiore di L_1 da L;

ed L_3 a 380000 Km dalla Terra, e che qui non interessa. Questi punti sono noti come soluzioni d'allineamento di Lagrance (1772) per il problema ristretto dei tre corpi; si dicono anche punti di librazione.

Se nel sistema di riferimento rotante considerato, un corpuscolo od una molecola lanciata p. es., dalla superficie di L con velocità radiale V_0, raggiunge L_1 con velocità nulla, essa sarà come librata in quel punto, e a seconda di una minima perturbazione potrà ricadere nel dominio attrattivo di L, o cadere in quello di T, o anche, esternamente, divenire satellite della coppia TL. Assegnati valori V_0 piccoli per la velocità radiale iniziale, p. es.

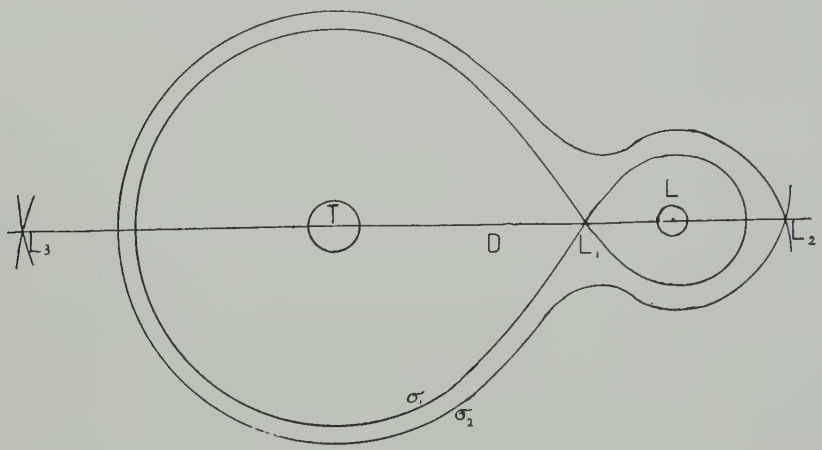


Fig. 1.

partendo dalla superficie di L, evidentemente i luoghi dei punti in cui la velocità si annulla, sono prossimamente superficie sferiche concentriche ad L (*superficie di velocità zero*); analogamente per corpuscoli provenienti da T.

Aumentando via via le velocità iniziali, la forma delle superficie dette viene distorta in ovale, e ad un certo punto una superficie della famiglia L ed una di T si toccano dando luogo ad un'unica superficie σ_1 a due lobi, detta *prima superficie critica di velocità zero;* il punto comune è il primo punto lagrangiano, L_1, punto limite di controllo per entrambe le masse L e T.

Aumentando ancora la V_0 iniziale, le superficie di velocità zero si uniscono circondando l'insieme delle due masse T ed L, e ciò fino ad un certo valore per cui si avrà una *seconda superficie critica* σ_2, con nodo al secondo punto lagrangiano L_2. Materia che raggiunga L_2, con velocità nulla, vi resta teoricamente librata in equilibrio; ed una piccola influenza la può ricacciare nel sistema, o espellere definitivamente fuori di esso. Tralasciamo del tutto la considerazione di un terzo punto lagrangiano L_3. La rappresentazione dei punti di librazione e delle superficie σ_1 e σ_2 è riportata nella

figura, le cui curve però corrispondono ad un rapporto di masse 10 : 1, anzichè 81 : 1 come è in realtà.

Sono state riportate in sintesi le nozioni precedenti, perchè appare da esse evidente come l'estensione estrema di un'atmosfera (ed in particolare di quella inconsistente della Luna), non va considerata all'infinito; deve intendersi che un modello teorico che porti in luce il comportamento all'infinito, perde il contatto con la realtà fisica.

Generalmente la questione dell'atmosfera lunare è considerata in senso negativo. La trattazione ampia più recente del problema delle atmosfere planetarie è nella raccolta di G. P. Kuiper [3]. La temperatura alla superficie del satellite, varia continuamente e può variare rapidamente. Pettit [4] ha trovato un salto dell'ordine di 200°C. durante le eclissi lunari, analogo a quello tra i valori diurni (subsolari) e notturni, ciò che è significativo.

La natura e la consistenza dell'atmosfera lunare, sono un risultato di bilancio tra i processi di accumulazione e quelli di evasione.

Tra i primi, oltre alla cattura di atomi esterni, vi è la possibilità di generazione di Argon dalla trasmutazione radioattiva del Potassio; e vulcanismo residuo che può produrre effusioni locali di anidride carbonica, anidride solforosa e vapore acqueo. Il processo fondamentale di evasione rapida è quello ben noto dimostrato dalla teoria cinetica; vi è inoltre la dissociazione delle molecole pesanti, che potrebbero essere altrimenti trattenute, a causa delle radiazioni solari; ed ancora l'azione del *vento solare*, corrente di protoni a velocità dell'ordine di 1000 Km/sec. (v. L. Bierman, [5]).

La rapidità dei processi di evasione potrebbe però anche essere alquanto inferiore a ciò che risulta dagli schemi di teorie usate, cosicchè la loro azione sarebbe meno distruttiva; azioni contrastanti possono essere la grande porosità della superficie lunare, lo stesso *vento solare* nel cono frontale comprendente il disco lunare (in contrasto con la corona periferica esterna), che spinge le molecole verso il satellite.

Dal punto di vista osservativo, la Luna riflette uno spettro solare molto indebolito; e tenuto conto delle righe telluriche, è impossibile rilevare righe lunari con atmosfera di densità 100000 volte minore della terrestre, o assai minore come è effettivamente. Ad intervalli, qualche osservatore molto assiduo ed accurato ha rilevato con sicurezza la formazione di oscuramenti diffusi, che se non provano la esistenza di una atmosfera generale rilevabile, indicano tuttavia che emissioni gassose endogene hanno luogo alla superficie del satellite.

Una recente e sicura evidenza è stata rilevata da N. Kozirev dell'Osservatorio di Crimea: nella notte 3-4 novembre 1958 il picco centrale del cratere Alfonso si mostrò di aspetto insolito, confuso in una nubecola rossiccia, e fu accertata fotograficamente la banda di emissione, prossima a 4700 A, della molecola C_2. Dunque effettivamente il vulcanismo lunare, non completamente estinto, può essere una sorgente di rifornimento di molecole

atmosferiche. La banda, come spiega Kozirev [6], è in emissione a causa dell'estrema rarefazione del gas effuso, per cui le collisioni molecolari sono trascurabili, ed il trasporto di radiazione sarà essenzialmente per dispersione senza assorbimento. Le bande di Giove, Saturno, ecc., sono dovute ad effettivo assorbimento, che risulta dall'intensa frequenza di collisioni molecolari. Secondo Kozirev, il gas che rivelò la banda azzurra per una superficie di circa 100 Km^2, fluì continuamente per non meno di mezz'ora. La quantità totale di gas C_2 rilasciata dal picco centrale di Alfonso può valutarsi corrispondente a qualche migliaio di m^3 a pressione atmosferica. Le molecole C_2 formate dalla fotodissociazione di molecole primarie, probabilmente rappresentavano meno dell'1% di queste, sicchè l'ammontare totale di gas effuso può stimarsi dell'ordine delle centinaia di migliaia di m^3; la densità può valutarsi ad un bilionesimo di quella dell'atmosfera terrestre al livello del mare.

Il modello atmosferico isotermico, valido approssimativamente come si è detto per la stratosfera terrestre, è spesso preso in considerazione per le atmosfere rarefatte di corpi celesti di massa debole. Più che la effettiva corrispondenza con la realtà fisica, si considera la semplicità di tal modello (o di altri) che permette di superare le notevoli complicazioni del problema.

Sia μ il peso molecolare di un costituente gassoso; $R = 8.316 \times 10^7$ la costante universale dei gas per T in gradi assoluti; $g = 154$ cm/sec l'accelerazione della gravità alla superficie lunare.

La pressione (e analogamente la densità) sarà data in funzione della quota z sulla superficie:

$$p = p_0 \, e^{-\mu g z / RT}$$

p_0 essendo il valore alla superficie.

Questa espressione vale per l'equilibrio isotermico ($pv = \text{cost}$) nel campo uniforme della gravità, cioè esclusa la considerazione della curvatura terrestre. Siccome questa curvatura introduce un'altra complicazione, cioè dà pressione o densità piccolissima ma finita all'infinito, e dato il carattere puramente di confronto del modello, conviene fermarsi alla espressione riportata, per la quale la pressione si annulla all'infinito.

In un campo di forza generico, basta porre il potenziale V in luogo di $-gz$ che è il potenziale del campo gravitazionale. Il modello, a parte la sua generale interpretazione matematica, va considerato rappresentativo per strati non enormemente estesi (ed in questo senso fu assimilato alla stratosfera terrestre). Anche considerando la semplice rotazione, non sarebbe valida in teoria la sostituzione $V = -gz$, poichè occorrerebbe aggiungere il potenziale della forza centrifuga, che porta alle superficie di Roche ed a quella limite lenticolare; questa considerazione tuttavia è meno importante per la Luna a causa della rotazione molto lenta. Si è visto invece come lo studio del caso attuale conduca in ogni modo alla superficie critica σ_1 e quindi ad una limitazione anche teorica dell'atmosfera a distanza finita. Di ciò si può

anche tener conto lasciando inalterata la equazione isotermica rappresentativa sopra scritta, variando il significato di z:

$$z = tg\,\Theta \qquad \text{con} \qquad \Theta = \frac{90''}{35}\,\zeta$$

essendo ora ζ la quota, e gli intervalli di variazione essendo da 0 ad ∞ per z (come prima) e da 0 a 35 raggi lunari circa per ζ, quota alla quale deve considerarsi l'annullamento formale di p.

In pratica, anzi, basta arrestarsi a qualche raggio lunare, poichè la densità discende molto al disotto dei valori alla superficie, ed allora non vi è negli strati utili differenza essenziale rispetto alla formula primitiva scritta di p ed al significato di z relativo. Naturalmente possono considerarsi altre formulazioni analitiche, ma l'interesse fisico è scarso dopo quanto detto.

Dalla forma stessa riportata si deduce immediatamente la quota o altezza H (detta *altezza caratteristica*) alla quale la densità si riduce alla frazione 1/e del valore p_0 alla superficie.

$$H = \frac{R\,T}{g\,\mu}$$

Si può valutare subito, per alcune molecole, la seguente tabella per l'altezza caratteristica, corrispondente all' incirca alle T massima e minima della superficie lunare:

	H_2O	C_2	N_2	A	CO_2	SO_2	Kr
μ	18.0	24.0	28.0	39.9	44.0	64.1	83.7
$T = 400^0$ K	H = 120 Km	90	77	54	49	34	26
$T = 200^0$ K	60	45	39	27	25	17	13

Riassunto. — Un modello di atmosfera lunare, o comunque di una massa abbastanza piccola, è frequentemente considerato di tipo isotermico. Conviene conservare la formulazione del modello per il campo uniforme di gravità, a causa della sua semplicità. La pressione e densità *devono* considerarsi nulle a distanza finita, e ciò può ottenersi formalmente da un semplice cambiamento di variabile lasciando inalterata la forma isotermica della espressione di *p*. In pratica, per la Luna, il cambiamento non è essenziale.

Summary. — A theoretical lunar atmosphere must vanish at a finite distance; this results from the restricted perturbation problem arising with the Earth attraction, or even simply from the rotational considerations of Roche. A model atmosphere for such weak celestial masses, is frequently considered of an isothermic type for uniform field of gravity; this model is very formal and subject to physical limitations; but some considerations show that there are no essential difficulties to fit it to the very limited extensions around the satellites to which the atmosphere may have a significance.

BIBLIOGRAFIA.

[1] S. *B. Akad. der Wiss. München,* 1913.
[2] *Quart. Journ. Roy. Met. Soc.*, IV, 1932.
[3] *The Atmospheres of the Earth and Planets.* The University of Chicago Press, 1948.
[4] *Astroph. Journ.* 81, 17 (1935); Idem 91, 408 (1940).
[5] *Zeitschr. f. Astroph.*, 29, 1951
[6] *Sky and Telesc.*, Aug. 1959, p. 561.

La *Salpichroa rhomboidea*. Nota I.

Sulla presenza di costituenti basici (*)

Nota del socio **Mario Covello** *e del dott.* **Giuseppe Ciampa**

(pervenuta all'Accademia il dì 14 luglio 1960)

Le nostre indagini di carattere fitochimico, condotte particolarmente sulle piante coltivate presso la Stazione Sperimentale per le Piante Officinali annessa all'Orto Botanico dell'Università di Napoli, ci hanno dato la possibilità di prendere in esame la *Salpichroa rhomboidea*, una solanacea ivi acclimatata.

I motivi che ci hanno indotto a perseguire un tale studio sono da ricercarsi innanzitutto nelle scarse notizie reperibili in letteratura, sopratutto per quanto concerne i costituenti chimici generali di questa droga e nel fatto che la *Salpichroa rhomboidea*, appartenendo alla famiglia delle Solanacee, lasciava prevedere la presenza in essa di costituenti basici di eventuale interesse farmaceutico.

Le notizie botaniche raccolte su questa pianta provengono essenzialmente dalla « Nuova Flora Analitica d'Italia » [1].

Trattasi di una solanacea originaria dell'America, specialmente meridionale-extratropicale, ivi presente con 11 specie.

Un'altra specie si rinviene nell'Arizona. Pianta pubescente, spesso sdraiata. Fusto subquadrangolare, a rami opposti alla foglia (3-5 dm). Foglie lungamente picciolate, ovali, romboidee o subrotonde, interissime.

Fiori solitari nelle dicotomie sopra peduncoli gracili riflessi.

Calice a cinque lacinie patenti. Corolla bianca campanulata, lunga 6-8 mm. a cinque denti rivolti in fuori. Ovario biloculare, stilo lanoso nella metà inferiore, con stimma a capocchia.

Bocca oblunga, appuntita, rossa a maturità; semi con peli lunghi rigidi. La pianta in oggetto possiede diversi sinonimi e precisamente:

1) *Atropa rhomboidea* Gill-Hook;
2) *Bubeckea* Mart.;
3) *Phisalis origanifolia* Lam.;
4) *Salpichroa* Miers;
5) *Salpichroma* Miers;
6) *Salpichroa origanifolia* Thell.;
7) *Salpichroma rhomboidea* Dun.

---

*) Lavoro eseguito con il contributo del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

Il sinonimo sotto cui essa è maggiormente conosciuta è quello di *Salpichroa rhomboidea* Miers.

Un primo studio, che si può considerare di ordine chimico, venne effettuato da F. Balsamo [2], il quale si interessò di una sostanza colorante presente nel disco nettarifero del fiore. Quest'ultimo, a completo sviluppo, si mostra di un colore rosso cocciniglia, colore che acquista a poco a poco in quanto il fiore in bottone è di colore giallo.

Fatta una sezione trasversale del nettario, il Balsamo notò al microscopio che esso era costituito esternamente da uno strato di cellule ellittiche o subclavate, al di sotto del quale vi è un tessuto glandolare fatto di cellule rotondeggianti, contenenti una sostanza colorante rosso-rubino.

Questa sostanza, solubile in acqua, comunica a questa un bel colore giallo ed ha un forte potere colorante.

Il colorante è senza odore e di reazione neutra, è solubile nell'alcool assoluto, pochissimo solubile nell'etere, insolubile nella benzina e nel cloroformio.

La soluzione acquosa, secondo il Balsamo, presenta una grande resistenza agli agenti chimici, in quanto per trattamento con acidi quale il cloridrico, il solforico, il tartarico, dopo 24 h non presenta alterazione del colore.

Analoga cosa si può ripetere per il comportamento con gli alcali e per l'esposizione alla luce.

Da questo comportamento il Balsamo trasse la conclusione che tale sostanza potesse essere impiegata nella tintura delle stoffe.

Queste le notizie, in realtà non molto abbondanti, raccolte sulla *Salpichroa rhomboidea*, notizie che abbiamo creduto utile premettere a quanto verremo esponendo sulla sperimentazione chimica da noi iniziata sulla droga.

Le nostre indagini, come abbiamo detto, tendono, essenzialmente, alla evidenziazione di componenti basici di natura alcaloidea presenti nella *Salpichroa rhomboidea*, e particolarmente nelle radici di questa pianta.

A tale scopo abbiamo messo a punto dei metodi estrattivi impiegando solventi di natura sia acida che alcalina ed operando a freddo al fine di non far subire alla droga vicissitudini termiche.

La separazione dei componenti basici viene effettuata in un primo tempo mediante cromatografia circolare su carta degli estratti totali delle basi; successivamente, queste vengono precipitate dall'estratto mediante il reattivo di Dradendorff ed isolate per mezzo di opportuni solventi. Dopo decomposizione del complesso base Dragendorff, ciascuna di esse viene analizzata mediante cromatografia su carta, nella fase che possiamo considerare pura. Mediante l'impiego di una tale tecnica complessiva, siamo riusciti ad evidenziare per ora, dalle radici della *Salpichroa rhomboidea*, e ne diamo conto con la presente nota, due sostanze a comportamento basico.

Parte sperimentale.

Il materiale sul quale abbiamo effettuato le nostre indagini è costituito dalle radici della pianta finemente polverizzate onde permettere al liquido estrattore di asportare meglio e più rapidamente le sostanze in esso solubili.

Le estrazioni vengono effettuate mediante macerazione della durata di 12-24 h.

L'apparecchio da noi impiegato per questa operazione può grosso modo raffigurarsi come un imbuto separatore in vetro, piuttosto grosso, sul cui

TABELLA 1.

Solventi impiegati nella macerazione.

Acqua distillata.
Soluzione acquosa di acido cloridrico all'1% (p/v).
Soluzione acquosa di acido cloridrico al 2% (p/v) dopo trattamento con idrossido di ammonio e sua evaporazione.
Soluzione acquosa di idrossido di potassio al 2% (p/v).
Soluzione acquosa di idrossido di potassio al 2% (p/v) ed acetone nel rapporto di 1 : 1.
Soluzione acquosa di idrossido di potassio al 2% (p/v) ed alcool etilico di 95° nel rapporto di 1 : 1.
Idrossido di ammonio (d : 0,95) ed acetone nel rapporto di 1 : 1.

fondo si pone nell'ordine, uno strato di palline di vetro, uno strato di lana di vetro previamente lavato ed ancora un secondo strato di palline di vetro le quali hanno lo scopo di fermare il setto filtrante. La presenza di quest'ultimo è necessaria ai fini dell'ottenimento di un percolato limpido.

Al di sopra dell'ultimo strato si introduce la quantità pesata di droga (generalmente tra 30 e 50 g.) ed ancora il liquido macerante.

Nel corso della nostra indagine abbiamo impiegato vari liquidi estraenti il cui elenco riportiamo in Tabella n. 1.

Il rapporto tra droga e liquido è generalmente di 1 : 3 (p/v). Il contatto tra droga e liquido solvente viene protratto in ciascuna operazione per un periodo di tempo mai superiore alle 24 h, al termine del quale il liquido vien fatto defluire.

Queste operazioni si ripetono per ogni singolo campione almeno cinque volte.

I liquidi provenienti da una stessa estrazione vengono raccolti, e ad esaurimento della droga, si procede all'estrazione con solventi organici.

Soltanto quando si effettua la macerazione con acqua distillata, i liquidi vengono di volta in volta leggermente acidificati mediante l'aggiunta di alcune gocce di acido cloridrico concentrato e ciò allo scopo di evitare l'insorgere di processi fermentativi in seno alla massa liquida.

L'estrazione delle basi, dai liquidi, viene effettuata in imbuto separatore alcalinizzando il liquido stesso, là dove è richiesto, con idrossido di ammonio fino ad un valore alto del pH.

Successivamente viene introdotto cloroformio e si procede alla estrazione. L'insieme delle operazioni di alcalinizzazione e di estrazione viene ripetuto diverse volte fino a che si è sicuri di aver asportato completamente le basi dal liquido percolato. Questa operazione viene seguita prelevando alcuni capillari di liquido cloroformico, deponendoli su di una « cartina » di Wathman n. 1, essiccando e rivelando le basi mediante spruzzatura con il reattivo di Dragendorff.

Completata così l'estrazione, il liquido cloroformico viene evaporato ottenendosi in tal modo un residuo di colore giallo scuro.

Allo scopo di allontanare il più possibile le impurezze di natura resinosa, le quali, come abbiamo constatato sperimentalmente non permettono uno sviluppo regolare del cromatogramma, si riprende il residuo con poca acqua acidulata con acido cloridrico al fine di solubilizzare le basi trasformandole nei cloridrati.

Successivamente le basi vengono liberate con idrossido di ammonio e di nuovo estratte con cloroformio.

È sufficiente ripetere almeno due volte questo procedimento per ottenere un residuo abbastanza puro ed adatto per l'indagine cromatografica. Infine, il liquido cloroformico viene portato a secco e disciolto in alcool butilico reso acido per aggiunta fino a saturazione di una soluzione di acido cloridrico al 10%; in tal modo le basi vengono salificate e mediante un capillare, trasferitte sul cromatogramma che, dopo essiccamento, viene eluito con un solvente costituito da alcool butilico saturo d'acqua ed alcool etilico nel rapporto 95 : 5 (v/v). Questo sviluppatore già in altre indagini ci ha fornito risultati confortevoli.

I nostri primi tentativi di separazione cromatografica delle basi sono stati effettuati impiegando strisce di carta Whatmann n. 1 della lunghezza di 40 cm. e della larghezza di 3 cm. ed usufruendo sia del metodo ascendente che di quello discendente. In ambedue i casi i risultati non sono stati soddisfacenti nel senso che, dopo eluizione e rivelazione con il reattivo di Dragendorff, le « macchie » risultavano molto vicine alla linea di partenza anche con una corsa del solvente di 40 cm.

Successivamente ci siamo rivolti verso il metodo della separazione cromatografica su disco. Con un tale metodo la sostanza viene deposta al centro del disco, mentre l'eluente vi perviene dal disotto mediante un ca-

pillare di vetro poggiante sul disco ed immerso nell'eluente stesso. Nelle prime prove, abbiamo limitato a 8 cm. il diametro del disco.

I risultati sono stati soddisfacenti, poichè dopo eluizione ed evidenziazione, compariva una zona anulare di color giallo aranciato, abbastanza intensa e spessa nell'intorno del valore di $R_f = 0{,}20$ (Fig. 1).

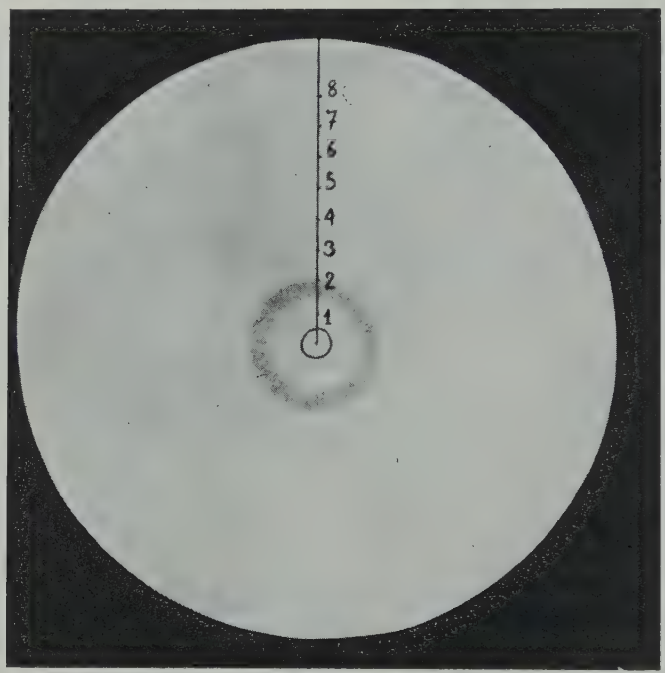


Fig. 1. — Cromatogramma su disco dei cloridrati delle basi. Corsa dell'eluente in direzione radiale: 8 cm.

Successive esperienze condotte sempre nelle stesse condizioni ma variando la quantità di sostanza deposta, hanno confermato il risultato sia per il valore di R^f sia per lo spessore dell'anello. L'osservazione di quest'ultimo, ci ha indotti a supporre la presenza di più anelli, la cui separazione poteva non essere resa evidente a causa della vicinanza dei valori di R_f. Si è pensato allora di aumentare la corsa del solvente impiegando dei dischi con diametro all'incirca doppio di quelli usati in precedenza.

I risultati in questo caso sono stati buoni perchè l'anello si è andato sdoppiando con la comparsa di due anelli concentrici con valori di R_f abbastanza prossimi. La stessa reazione cromatica col reattivo di Dragendorff è alquanto diversa, essendo di color rosso-aranciato per l'anello più esterno e di colore più tenue tendente verso il giallo aranciato, per l'anello più interno.

L'unico inconveniente che si rileva nell'impiego di dischi con diametro di 30 cm. è il discreto lasso di tempo occorrente per l'intero sviluppo del

cromatogramma. Abbiamo superato questo ostacolo sostituendo al capillare un filo di lana perfettamente pulito mediante estrazione in Soxhlet con acqua e successivamente con alcool etilico ed etere. Il disco di carta viene forato al centro con uno spillo e nel foro si introduce il filo di lana, dalla lunghezza di 5-6 cm., che viene a pescare liberamente nella vaschetta contenente l'eluente.

Lo sviluppo dell'intero cromatogramma, corrispondente ad una corsa dell'eleuente in direzione radiale di circa 14 cm. viene in tal modo ad essere contenuto in non più di 8-10 ore.

Macerazione con acqua distillata.

Vengono impiegati 50 g. di droga polverizzata; si effettuano cinque macerazioni, della durata di 12 ore ciascuna, impiegando complessivamente circa 800 cc di acqua. Dopo ogni raccolta il liquido macerante viene acidificato con acido cloridrico fino ad un pH di circa 4. Il complessivo dei liquidi, dopo alcalinizzazione con idrossido di ammonio fino a pH nettamente alcalino, viene estratto in imbuto separatore con cloroformio. Dopo ogni singola estrazione, si aggiungono ancora 10 cc di idrossido di ammonio e di cloroformio. Queste due operazioni vengono ripetute fino a totale scomparsa della reazione cromatica di Dragendorff. I liquidi cloroformici raccolti, vengono portati a secco, facendo evaporare il solvente mediante una corrente di aria fredda, la quale, prodotta da una ventola, è opportunamente convogliata sul liquido. Il secco che si presenta di colore scuro per la presenza di abbondante materiale estraneo, viene trattato con una soluzione acquosa di acido cloridrico al 15% (v/v). Le basi vengono in tal modo solubilizzate come cloridrati lasciando un residuo di sostanze inquinanti. Queste ultime ridisciolte in cloroformio e deposte su « cartina » non presentano reazione cromatica col Dragendorff. La soluzione dei cloridrati alcalinizzata con idrossido di ammonio viene nuovamente estratta, in imbuto separatore cilindrico da 10 cc, con cloroformio, che portato a secco lascia un residuo di color giallo scuro, di odore caratteristico.

Dopo di aver di nuovo ripetuto il processo di purificazione, il secco viene trattato con alcool butilico saturato con soluzione acquosa di acido cloridrico al 10% (v/v). L'alcool butilico viene evaporato ed il residuo di nuovo ripreso con butanolo cloridrico. A questo punto la soluzione dei cloridrati in alcool butilico è deposta sul cromatogramma da 30 cm di diametro, che viene sviluppato come detto in precedenza.

I risultati ottenuti, operando in tal modo, sono soddisfacenti in quanto il cromatogramma dopo rivelazione con il reattivo di Dragendorff presenta due anelli concentrici i cui valori di R_f sono rispettivamente:

Cloridrato della base	Rf
I	0,20
II	0,18

Macerazione acida.

50 g. di droga vengono macerati con una soluzione acquosa di acido cloridrico all'1% (p/v).

Si eseguono un totale di 6 macerazioni per complessivi 900 cc di liquido. Ciascuna macerazione è della durata di 24 h. Su ciascun macerato, previa alcalinizzazione con idrossido di ammonio, si effettuano quattro estrazioni

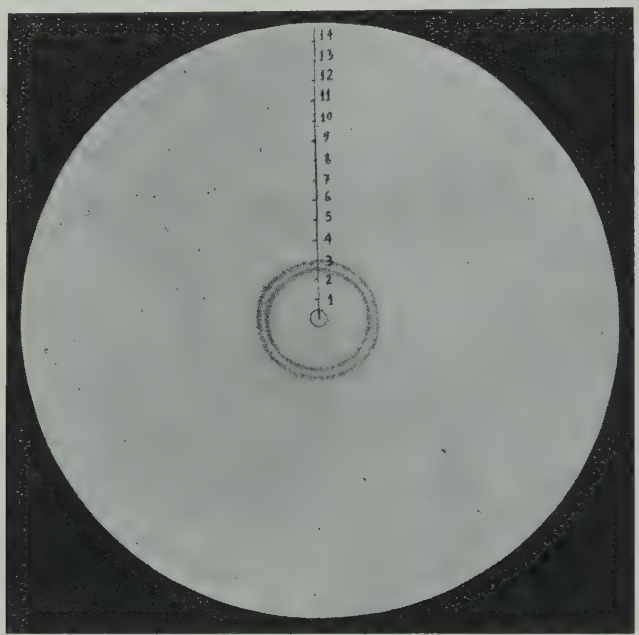


Fig. 2. — Cromatogramma su disco dei cloridrati delle basi. Corsa dell'eluente in direzione radiale: 14 cm.

con cloroformio aggiungendo sempre idrossido di ammonio dopo ogni estrazione. I liquidi cloroformici vengono raccolti, portati a secco, purificati e deposti sul cromatogramma come esposto in precedenza.

Dopo sviluppo e rivelazione, le basi appaiono sotto forma di due anelli concentrici i cui valori di R_f sono rispettivamente:

Cloridrato della base	R_f
I	0,19
II	0,16

Macerazione acida dopo alcalinizzazione.

50 g. di droga vengono trattati con 20 cc di idrossido di ammonio (d : 0,95). Successivamente l'ammoniaca viene evaporata e si macera la droga

con 200 cc di una soluzione acquosa di acido cloridrico al 2% (p/v). Dopo 24 h si raccoglie il liquido che viene estratto e cromatografato. Si notano due anelli centrali con valori di R_f:

Claridrato della base	R_f
I	0,20
II	0,18

In questo caso è sufficiente una sola macerazione per esaurire la droga. Nella zona compresa tra i valori 0,30 e 0,70 di R_f si notano tracce di altri anelli.

Macerazione alcalina.

30 g. di droga vengono macerati con una soluzione acquosa di idrossido di potassio al 2% (p v). Si effettuano solo 4 macerazioni per complessivi 400 cc di liquido; ciascuna operazione è della durata di 24 h. Il liquido questa volta mostra un colore più chiaro di quello proveniente dalle altre macerazioni. Questo può esser dovuto alla precipitazione in seno alla droga delle sostanze estranee le quali invece, estratte nelle macerazioni acquose o cloridriche, precipitano al variare del pH, dopo alcalinizzazione. I liquidi maceranti vengono estratti con cloroformio, e seguono tutti i trattamenti precedentemente descritti.

Il cromatogramma ottenuto rivela la presenza di due anelli centrali con valori di R_f:

Cloridrati della base	R_f
I	0,22
II	0,20

Nella zona più esterna e compresa tra valori di R_f 0,30 ÷ 0,70 si notano dei deboli anelli la cui comparsa dopo rivelazione col Dragendorff, è avvenuta dopo alcuni giorni. Questo fenomeno è stato osservato anche in altri casi, dove la quantità di base era piuttosto esigua.

Macerazione con solventi in ambiente alcalino. Miscela idrossido di potassio: acetone.

30 g. di droga vengono macerati con una miscela di idrossido di potassio in soluzione acquosa al 2% (p/v) ed acetone nel rapporto di 1,5 : 1 (v/v). Si impiegano 100 cc di miscela per volta e vengono effettuate 5 macerazioni. Dopo estrazione e cromatografia, si notano su disco due anelli centrali.

Cloridrato della base	R_f
I	0,19
II	0,16

Si notano inoltre tracce di anelli periferici.

Miscela alcool etilico idrossido di potassio.

30 g. di droga vengono macerati con una miscela di idrossido di potassio in soluzione acquosa al 2% ed alcool etilico a 95° nel rapporto di 1 : 1 (v/v).

Si impiegano circa 400 cc di miscela per un totale di tre macerazioni, ciascuna della durata di 24 h. I liquidi raccolti vengono diluiti con acqua distillata prima di essere sottoposti all'estrazione con cloroformio. Il cromatogramma rivela nettamente due anelli:

Cloridrato della base	R_f
I	0,20
II	0,18

Miscela acetone idrossido di ammonio.

50 g. di droga vengono trattati con una miscela di acetone ed idrossido di ammonio (d : 0,95) nel rapporto 1 : 1 (v/v). Si effettuano quattro macerazioni impiegando un totale di circa 800 cc di miscela e protraendo ciascuna macerazione per 24 h.

I liquidi dopo diluizione con acqua vengono estratti con cloroformio; questo dopo evaporazione lascia un residuo oleoso mai ottenuto nelle precedenti estrazioni. I tentativi di purificazione successiva, hanno sempre portato ad un residuo oleoso di odore caratteristico. Il cromatogramma ottenuto con un tale residuo presenta due anelli centrali con Rf di 0,23 e 0,20 ed inoltre anelli periferici più marcati di quelli intravisti con la macerazione con idrossido di potassio.

Nella tabella n. 2 abbiamo riassunto questa parte nella nostra indagine, riportando i vari trattamenti subiti dalla droga con accanto i valori di R_f delle basi estratte con tali tecniche.

Separazione dei componenti basici.

Precipitazione col reattivo di Dragendorff.

Dalla osservazione della tabella n. 2, si mette in evidenza la possibilità di estrazione di almeno due componenti basici dalle radici della Salpichroa

Rhomboidea. Vogliamo al momento soffermare la nostra attenzione su questi componenti la cui presenza ed evidenziazione sotto forma di due anelli concentrici nella zona centrale del cromatogramma, risulta invariata nei vari processi estrattivi da noi impiegati. Ci proponiamo ora di effettuare

TABELLA 2.
Solventi impiegati nella macerazione nella droga e valori di R_f delle basi estratte.

Solventi	R_f dei cloridrati	
	I	II
Acqua distillata	0,20	0,17
» »	0,20	0,18
Acido cloridrico 1%	0,19	0,16
Acido cloridrico 2% *)	0,20	0,18
Idrossido di potassio	0,22	0,20
Idrossido di potassio ed acetone	0,19	0,16
Idrossido di potassio ed alcool etilico	0,20	0,18
Idrossido ammonio ed acetone	0,23	0,20

*) La macerazione con acido cloridrico è stata effettuata dopo imbizione della droga con idrossido di ammonio e sua evaporazione.

la separazione dei due componenti e di rilevare i valori di R_f delle fasi pure. Riteniamo ciò necessario ai fini di evitare che la presenza di sostanze estranee possa portare ad interpretazioni errate dei cromatogrammi effettuati.

Per un tale scopo, abbiamo insolubilizzato le basi precipitandole sotto forma di composti con il reattivo di Dragendorff.

La sostanza solida ottenuta, viene estratta selettivamente con vari solventi; da ciascuno di essi la base può essere liberata per decomposizione del complesso stesso. La successiva estrazione della base e sua cromatografia, permette l'ottenimento di valori di R_f riferibili alle fasi pure dei vari componenti.

Abbiamo lavorato su 150 g. di droga che vengono macerati con la tecnica precedentemente descritta, impiegando acido cloridrico al 2% (v/v). Si sono ottenuti circa 2 litri di liquido che dopo alcalinizzazione con idrossido di ammonio vengono estratti con cloroformio; la purificazione successiva viene effettuata come in precedenza.

La sostanza secca finale viene trattata con acido solforico al 15% (v/v) in modo da portare in soluzione le basi sotto forma di solfati. Di ciò ci siamo assicurati effettuando un cromatogramma sull'estratto cloroformico del liquido solforico previa alcalinizzazione.

È necessario operare in ambiente solforico in quanto abbiamo constatato la stabilità del reattivo di Dragendorff in tali condizioni e la precipitazione quantitativa delle basi.

Il liquido solforico, risultato di circa 20 cc, viene addizionato cautamente ed a freddo del reattivo precipitante. Si forma un precipitato di colore molto scuro, tendente al nero. Si lascia depositare e dopo alcune ore si aggiunge ancora reattivo precipitante il quale deve essere in eccesso. Si filtra su setto poroso in vetro (tipo G4) e si porta a secco sotto vuoto. Il precipitato si presenta ora sotto forma di una polvere molto fine e di color rosso-mattone. Questa, direttamente sul filtro, viene estratta a freddo con una serie di solventi e precisamente nell'ordine, acqua distillata, acetone, etere etilico, alcool etilico ed acido cloridrico al 15% (v/v). Ciascuna delle estrazioni protratta fino all'ottenimento di un filtrato incolore.

Generalmente, durante l'estrazione, il liquido acquista un color giallo-oro che solo con l'acetone diventa rosso scuro per la solubilizzazione di buona parte della sostanza. Dopo ciascuna estrazione la polvere viene essiccata a freddo e sotto vuoto. Al termine dell'estrazione resta sul filtro, in piccola quantità, un residuo che viene trascurato in quanto non fornisce una « cartina » positiva al Dragendorff.

Decomposizione del complesso alcaloide-Dragendorff.

I liquidi provenienti dalle varie estrazioni sul precipitato, contengono in soluzione il complesso formatosi tra la base ed il reattivo precipitante. Allo scopo di liberare la base è necessario decomporre il complesso; nel caso della estrazione con acido cloridrico ciò non è necessario giacchè, in tali condizioni, il complesso non è stabile. Difatti è sufficiente alcalinizzare ed estrarre con cloroformio per avere una « cartina » positiva al Dragendorff.

Negli altri casi, invece, dove il complesso sussiste in soluzione, siamo ricorsi all'azione decomponente del carbonato di argento. Questo viene preparato al momento dell'uso ed allo stato umido viene aggiunto al liquido in esame. Si ottiene una decolorazione, il che è indice dell'avvenuta decomposizione, contemporaneamente si ha uno sviluppo di anidride carbonica con formazione di un precipitato mentre le basi restano in soluzione.

L'estratto acquoso è quello maggiormente impuro per la presenza in soluzione di sali di bismuto provenienti dalla decomposizione del Dragendorff. In questo caso si rende necessaria una precipitazione quantitativa del bismuto agendo in soluzione cloridrica e con idrogeno solforato.

I liquidi acquoso e cloridrico vengono estratti dopo alcalinizzazione di-

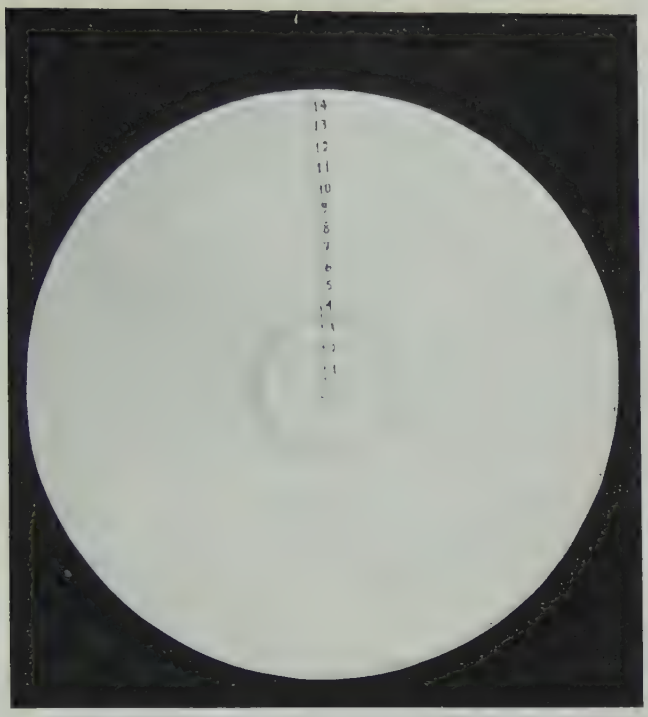


Fig. 3. — Cromatogramma su disco del cloridrato della base I. Corsa dell'eluente in direzione radiale: 14 cm.

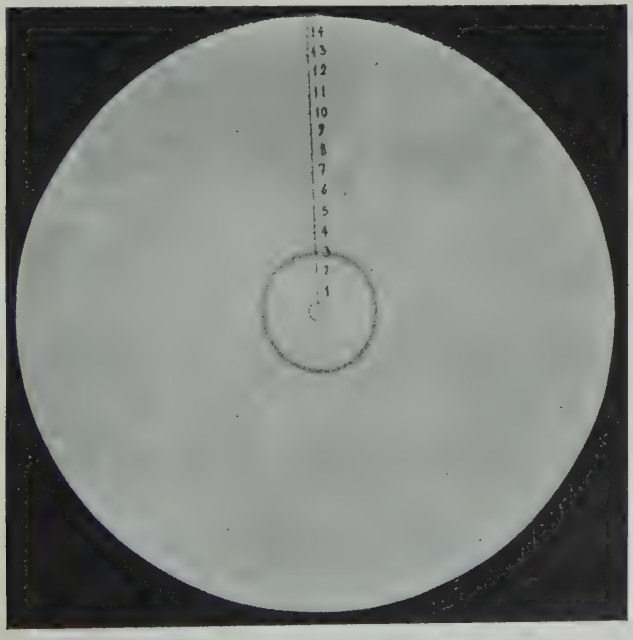


Fig. 4. — Cromatogramma su disco del cloridrato della base II. Corsa dell'eluente in direzione radiale: 14 cm.

rettamente con cloroformio seguendo i procedimenti già indicati. IGi altri estratti invece, dopo decomposizione e filtrazione, vengono prima portati a secco e successivamente ripresi con alcool butilico e acido cloridrico.

I risultati ottenuti operando in tal modo sono stati soddisfacenti in quanto siamo riusciti a separare i due componenti basici.

Gli estratti con etere etilico ed alcool etilico non contengono alcaloide; solo nell'estratto acetonico è presente in minima traccia la base con R_f maggiore.

Queste estrazioni però, sono state utili in quanto hanno permesso l'allontanamento di quelle sostanze che pur non essendo di natura alcaloidea, si sono insolubilizzate nel trattamento con il reattivo di Dragendorff.

Nel liquido acquoso ed in quello cloridrico, ritroviamo le due basi e precisamente nel primo quella con R_f maggiore e nel secondo, la base con R_f minore.

I valori degli Rf in questo caso sono:

Cloridrato della base	R_f
I	0,25
II	0,21

Questi dati possono essere attribuiti alle basi esenti da sostanze estranee ed esaminate cromatograficamente nelle loro fasi pure.

Conclusione.

I risultati ottenuti ci permettono agevolmente di concludere che almeno due componenti basici di natura alcaloidea sono contenuti nelle radici della *Salpichroa rhomboidea.*

La loro evidenziazione e separazione è possibile usufruendo opportunamente della cromatografia circolare su carta. La precipitazione delle basi dagli estratti, si può effettuare impiegando il reattivo di Dragendorff; la successiva dissoluzione frazionata del precipitato e decomposizione del complesso ha permesso l'ottenimento di un cromatogramma per ciascuno dei componenti.

La presenza di questi risulta invariata nei vari processi estrattivi impiegati, come si può rilevare dalla tabella n. 2.

Soltanto nelle estrazioni dove abbiamo impiegato solventi di natura organica in ambiente alcalino, si notano tracce di altre basi sotto forma di anelli periferici, i cui valori di R_f sono compresi tra 0,30 e 0,70.

Non è improbabile quindi che altri componenti possano essere presenti nelle radici della *Salpichroa rhomboidea,* accanto a quelli da noi al momento evidenziati.

Il prosieguo della nostra ricerca chiarirà questo aspetto, la cui conoscenza riteniamo interessante ai fini di una comprensione sempre più ampia del problema fitochimico propostoci.

Riassunto. — Vengono estratti dalle radici della *Salpichroa rhomboidea* i costituenti basici, la cui separazione viene effettuata mediante cromatografia circolare su carta.

Le basi vengono precipitate con reattivo di Dragendorff degli alcaloidi ed estratte selettivamente con solventi.

I cromatogrammi singoli, dopo decomposizione del complesso, mostrano la presenza di almeno due costituenti basici.

Summary. — Basic constituens are drawn from the roots of the *Salpichroa rhomboidea*, and their separation is carried out through circular chromatography on paper.

Bases are precipitated by Dragendorff reagent of alkaloids and are drawn with selective solvents.

Individual chromatograms, after decomposition of the compound, show the presence at least of two basic constituents.

BIBLIOGRAFIA

[1] Fiori Adriano. *Nuova Flora Analitica d'Italia*, vol. II, fasc. I, p. 315. Firenze, 1925.
[2] Balsamo Francesco. Boll. Soc. Nat., anno X, vol. X, pag. 51. Napoli, 1896.

Determinazione quantitativa degli alcaloidi nelle radici di *Withania somnifera* *)

Nota del socio **Mario Covello** *e del dott.* **Giuseppe Ciampa**

(pervenuta all'Accademia il dì 14 luglio 1960)

La *Withania somnifera* Dun. è una solanacea di cui è stata iniziata da qualche anno una coltura presso la Stazione Sperimentale per le Piante Officinali annessa all'Orto Botanico dell'Università di Napoli.

L'interesse rivestito da questa pianta nella fitoterapia è da ricercarsi nel fatto che ad essa vengono attribuite virtù medicamentose nella medicina popolare, derivate da principi attivi di natura alcaloidea.

Allo scopo di voler perseguire una indagine farmacologica onde chiarire il contributo effettivo portato da questi principi attivi, abbiamo ritenuto utile di mettere a punto un sistema estrattivo che permettesse l'allontanamento dalla droga di tutti i componenti basici di natura alcaloidea ed un metodo di determinazione quantitativa di questi nell'estratto in relazione anche all'ammontare di droga impiegato.

Difatti lo studio farmacologico non può essere disgiunto dalla conoscenza quantitativa dei principi attivi impiegati, ai fini di una più esatta valutazione degli effetti farmacologici e farmacodinamici della droga.

In questa nota vogliamo appunto rendere conto dei risultati ottenuti da uno studio intrapreso in tal senso.

Generalità.

Come già uno di noi [10] ha avuto l'opportunità di mettere in evidenza, la *Withania somnifera* Dun. è una solanacea molto diffusa in tutta la regione mediterranea; in Italia la si ritrova abbondante in Sicilia [1]. È presente anche nel Sud Africa [2] ed in India; anzi, secondo il Planchon [3], questa pianta sarebbe originaria dell'Asia; il Reutter [4] peraltro ritiene che essa sia originaria della Francia.

È interessante notare che questa solanacea è stata impiegata nella medicina popolare, in quanto le si attribuiscono virtù medicamentose [5].

Il Planchon [3] asserisce che le radici sono state impiegate in India nella cura del reumatismo, mentre le foglie sarebbero state utilizzate per-

*) Lavoro eseguito con il contributo del Consiglio Nazionale delle ricerche.

chè ritenute dotate di azione febbrifuga. I frutti poi avrebbero azione diuretica. Sempre secondo questo autore, sia le radici che le foglie avrebbero azione narcotica.

Secondo altre fonti viene attribuita a questa pianta azione sedativa ed ipnotica [1, 2, 4, 5, 6].

Pitini [1] riferisce che le decozioni delle foglie sono state impiegate nella cura delle coliche da calcolosi renale. Questo autore riporta i risultati di prove farmacologiche (esperienze sul cane) ed afferma che l estratto acquoso della pianta dà luogo ad una lieve azione soporifera.

Questi risultati peraltro sono in contrasto con quelli ottenuti da Dale e Laidlaw [7], i quali non hanno notato sintomi od altri effetti ben definiti (esperienze sul cane).

In verità il divario di impiego e la genericità delle informazioni farmacologiche non hanno consentito per un certo periodo di tempo di trarre conclusioni precise circa la presenza e la natura dei principi attivi.

I frequenti accenni all'azione sedativa ed ipnotica, unitamente alla considerazione che la pianta in oggetto è una solanacea, indussero tuttavia a pensare che il principio od i principii attivi contenuti fossero di natura alcaloidea.

Infatti, fin dal 1886, Trébut [6] ne attribuiva l'azione sedativa ed ipnotica alla presenza di un alcaloide che denominò *somniferina,* senza, peraltro, riportarne nè la formula nè lo stato fisico.

Successive indagini condotte da altri sperimentatori [7-9] hanno cercato di chiarire il numero di costituenti a comportamento alcaloideo contenuti nella *Withania somnifera.* Queste ricerche hanno confermato la presenza di più sostanze alcaloidee, una delle quali sarebbe la nicotina.

Lo studio dei costituenti basici fu ulteriormente sviluppato dagli autori mediante l'impiego della cromatografia circolare su carta e su colonna per la separazione delle basi, confermando la presenza di almeno otto sostanze a comportamento basico [10-11].

Accertata quindi la presenza di sostanze di natura alcaloidea, e definitone il numero, il nostro studio successivo si è rivolto verso l'indagine farmacologica utile ai fini di un esatto impiego di questa droga.

Prima di intraprendere una tale indagine però abbiamo ritenuto necessario mettere a punto un sistema estrattivo che permettesse l'allontanamento dalla droga dei suoi componenti basici ed un metodo per la determinazione quantitativa di essi nell'estratto anche in relazione all'ammontare di droga impiegato.

Con la presente nota si vuole appunto riferire sui risultati ottenuti lavorando sulle radici di questa droga, risultati che, come abbiamo prima detto, riteniamo alla base dell'ulteriore sviluppo delle ricerche nell'ambito della risoluzione del quesito farmacologico.

Parte sperimentale.

Estrazione quantitativa dei componenti basici.

Il problema da risolvere, dovendo estrarre da una droga i suoi costituenti basici, risiede essenzialmente nella ricerca di un opportuno solvente che, mentre da un lato possa favorire l'andata in soluzione di tutti questi componenti, dall'altro eviti al massimo la dissoluzione di sostanze estranee; vi è inoltre la necessità di non sottoporre la droga a vicissitudini termiche che possano far variare lo costituzione e la composizione dell'estratto.

Nel nostro caso, si è cercato quindi di evitare l'impiego di solventi organici che disciolgono molto materiale resinoso e si è risolto il problema utilizzando l'acqua distillata come liquido estraente.

L'estrazione delle basi è stata seguita mediante il reattivo di Dragendorff, il quale, come è ben noto, fornisce una reazione cromatica molto sensibile con i composti di natura alcaloidea. In tal modo si può essere sicuri dell'esaurimento della droga nei suoi costituenti basici, almeno entro i limiti di sensibilità della reazione cromatica, limiti senz'altro superiori a quelli forniti dal metodo messo a punto per la determinazione quantitativa dei suddetti componenti.

Estrazione quantitativa dei componenti basici.

Per la determinazione quantitativa dei componenti basici totali, si parte da una quantità esattamente pesata di droga ($\pm$ 0,0001 g).

Questa viene introdotta in un percolatore costituita da un imbuto separatore sul cui fondo si pone nell'ordine uno strato di palline di vetro, uno strato di lana di vetro previamente lavato ed ancora un secondo strato di palline di vetro le quali hanno lo scopo di fermare il setto filtrane. La presenza di quest'ultimo è necessaria ai fini dell'ottenimento di un percolato.

Al di sopra dell'ultimo strato si introduce la droga finemente polverizzata il cui quantitativo è stato sempre contenuto tra 5 e 50 gr.

La droga viene prima trattata con idrossido di ammonio allo scopo di far precipitare in seno alla droga stessa quelle sostanze che, abbiamo notato, vengono insolubilizzate dall'estratto acquoso nel campo alcalino del pH.

Successivamente il liquido ammoniacale viene raccolto ed estratto con cloroformio.

Le percolazioni vengono continuate con acqua distillata fino all'allontanamento totale delle basi.

Ulteriori percolazioni effettuate con acqua distillata non hanno rivelato allontanamento dalla droga di altri componenti basici.

Un esame preliminare ha permesso di fissare la quantità di liquido

estraente da impiegare, in corrispondenza di una determinata quantità di droga, per esaurire questa nei suoi componenti basici.

Quest'ultimo processo è stato seguito, sempre in fase preliminare, prelevando aliquote di liquido, estraendole con cloroformio dopo alcalinizzazione con idrossido di ammonio e deponendo l'estratto cloroformico su « cartina » che viene rivelata col reattivo di DRAGENDORFF.

Data l'estrema sensibilità di questo reattivo nei riguardi degli alcaloidi, si può essere sicuri di asportare dalla droga anche piccole quantità di essi.

Al termine della percolazione con acqua distillata, i liquidi vengono alcalinizzati con idrossido di ammonio ed estratti con cloroformio.

I vari estratti vengono evaporati mediante una corrente di aria fredda ed il secco ripreso almeno tre volte con cloroformio fino a totale scomparsa dell'ammoniaca.

Il residuo viene ripreso con acqua distillata fino ad esaurimento dei componenti basici.

I liquidi acquosi vengono filtrati su setto poroso in vetro e portati a volume in matraccio tarato.

L'insolubile in acqua, ridisciolto in cloroformio e deposto su cartina, non rivela presenza di alcaloidi.

Determinazione quantitativa di umidità nella droga.

Allo scopo di riferire il contenuto di alcaloidi alla droga secca, abbiamo effettuato la determinazione del contenuto di umidità delle radici.

Per un tale scopo vengono pesati circa 5 gr (± 0,0001 gr) di droga in una navicella di porcellana ed introdotti nell'apparecchio essiccatore di Abderhalden.

Per trattenere l'umidità si è impiegato del cloruro di calcio riposto nell'apposito pallone dell'apparecchio.

L'essiccamento viene effettuato alla temperatura di ebollizione del benzolo; si è preferito un tale sistema di essiccamento, per evitare l'allontanamento dalla droga di sostanze diverse dall'acqua.

Con un tale metodo, il contenuto di umidità media dei campioni di droga è risultato di 6,510%.

Titolazione dell'estratto.

Il metodo da noi messo a punto per determinare il titolo degli estratti acquosi, è quello potenziometrico.

Si preleva un volume noto di estratto acquoso (generalmente 20-40 cc) che viene addizionato di un eccesso, anch'esso noto, di acido cloridrico N/10, prelevato mediante una microburetta. Questo eccesso viene titolato mediante idrossido di potassio N/10 prelevato anch'esso da una microburetta.

La titolazione viene eseguita mediante un potenziometro. Il tipo da noi usato è di costruzione Leeds-Northrup N. 7663-A_1 Assembly, Serial N. 780343, dotato di una coppia di elettrodi vetro/calomelano. L'apparecchio permette una lettura di ± 0,05 pH.

In fig. n. 1 è riportata una curva caratteristica di titolazione effettuata direttamente su di un estratto acquoso mediante aggiunta graduale di acido cloridrico.

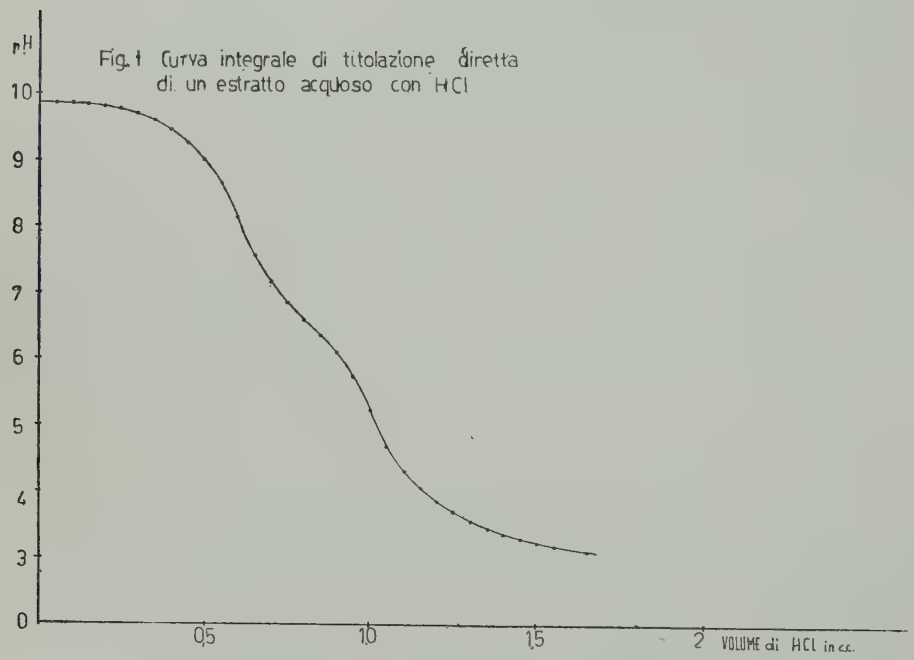


Fig. 1 Curva integrale di titolazione diretta di un estratto acquoso con HCl

In fig. n. 2 è riportata invece una curva tipica di titolazione dell'eccesso dell'acido cloridrico mediante idrossido di potassio.

Da questo tipo di curva « integrale », per differenziazione effettuata graficamente, si ottiene una gaussiana (fig. 3). Il volume di idrossido di potassio, letto in corrispondenza del massimo, sottratto al volume fisso di acido cloridrico aggiunto in precedenza, fornisce la quantità dell'acido che ha reagito formando i cloridrati.

Una curva analoga ma con due massimi (fig. n. 4), si ottiene effettuando la differenziazione grafica della curva di fig. 1 di titolazione diretta dell'estratto.

Dalla conoscenza del peso di droga impiegato nell'estrazione e del volume di estratto acquoso utilizzato nella titolazione potenziometrica, si può risalire al contenuto percentuale della droga in basi alcaloidee, dopo di aver stabilito opportunamente l'alcaloidé sotto la cui forma si vuol esprimere il contenuto totale.

Nella tabella n. 1 abbiamo raccolto i nostri risultati sperimentali.

TABELLA 1.

campione	gr. droga secca estratti	cc. H_2O contenenti le basi	cc. di soluz. prelevati	cc. di KOH per titolare l'eccesso di HCl	gr. di HCl che hanno reagito	% di alcaloidi (espressi in nicotina) sulla droga secca
1	4,6750	50	20	0,864	0,0002278	0,0243
2	9,2390	50	20	0,840	0,0003156	0,0188
3	9,3490	50	20	0,854	0,0002641	0,0157
4	28,0470	50	20	0,644	0,0010290	0,0204
5	28,0470	100	40	0,659	0,0009900	0,0194
6	46,7450	100	30	0,578	0,0012730	0,0202

Accanto al peso in grammi di droga secca impiegato nella estrazione è riportato il volume di estratto acquoso contenente i componenti basici totali, l'aliquota di questo prelevata per la titolazione, il volume di idrossido di potassio che ha titolato l'eccesso di acido cloridrico ed i grammi di quest'ultimo che hanno effettivamente reagito con le basi per formare i cloridrati.

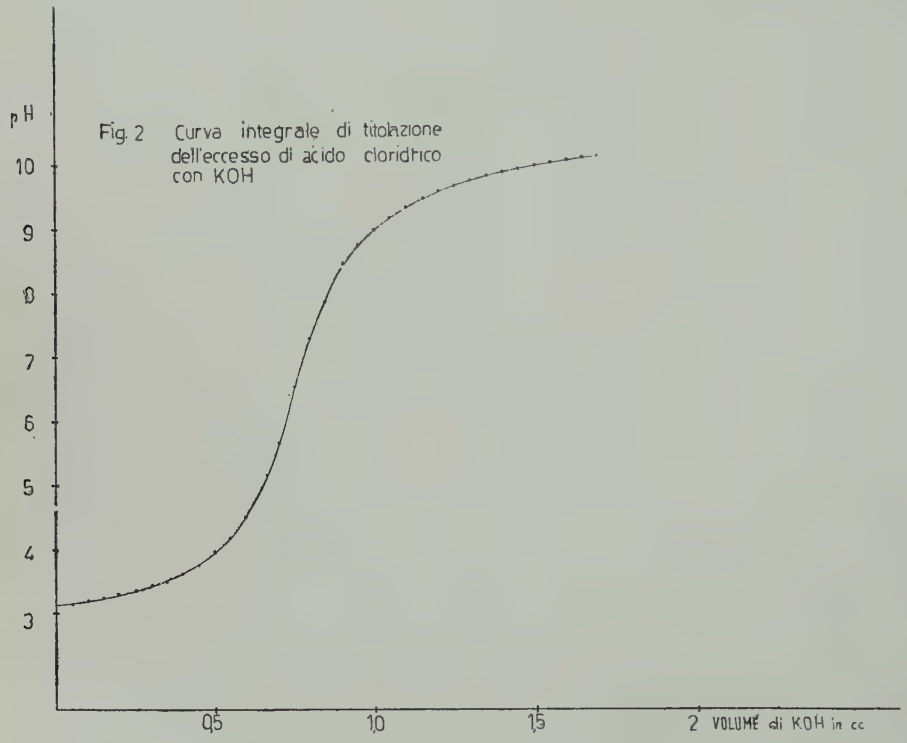
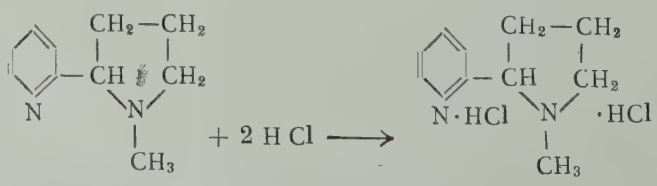


Fig. 2 Curva integrale di titolazione dell'eccesso di acido cloridrico con KOH

Il contenuto percentuale in alcaloidi totali è espresso sotto forma di nicotiva; abbiamo adottato un tale sistema di espressione dei risultati in quanto la nicotina è l'unico fra gli alcaloidi contenuti nelle radici della *Withania somnifera* di cui si conosce formula e struttura.

La nicotina è una base biterziaria, che nella formazione del cloridrato reagisce con due molecole di acido cloridrico:



Considerando questa reazione, conoscendo l'eccesso di acido cloridrico aggiunto e titolando questo eccesso con idrossido di potassio, si può risalire al contenuto di alcaloide presente nella quantità prelevata di estratto.

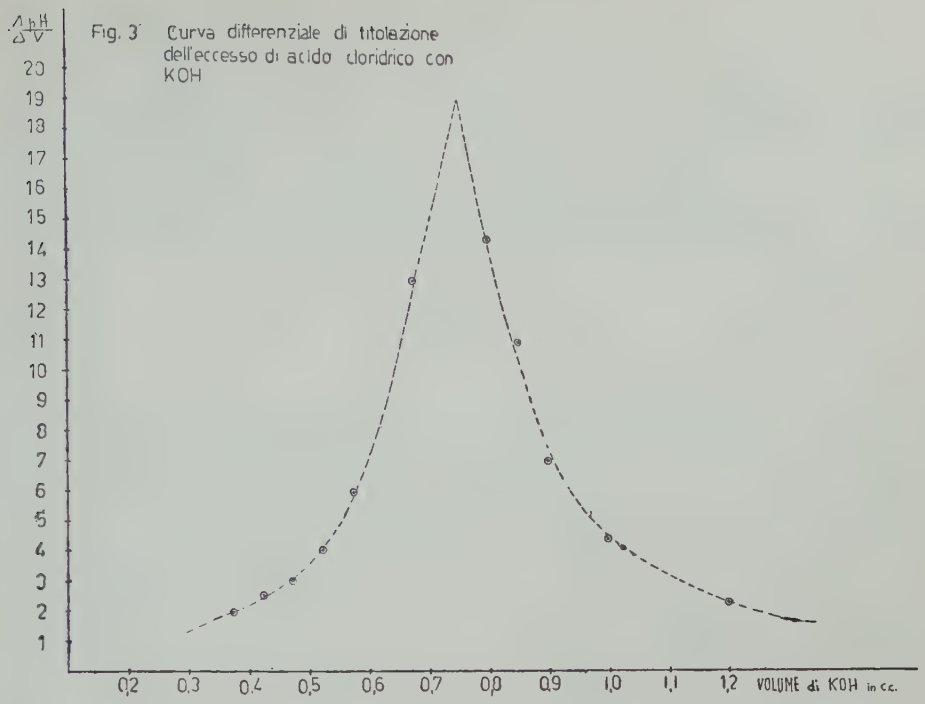


Fig. 3 Curva differenziale di titolazione dell'eccesso di acido cloridrico con KOH

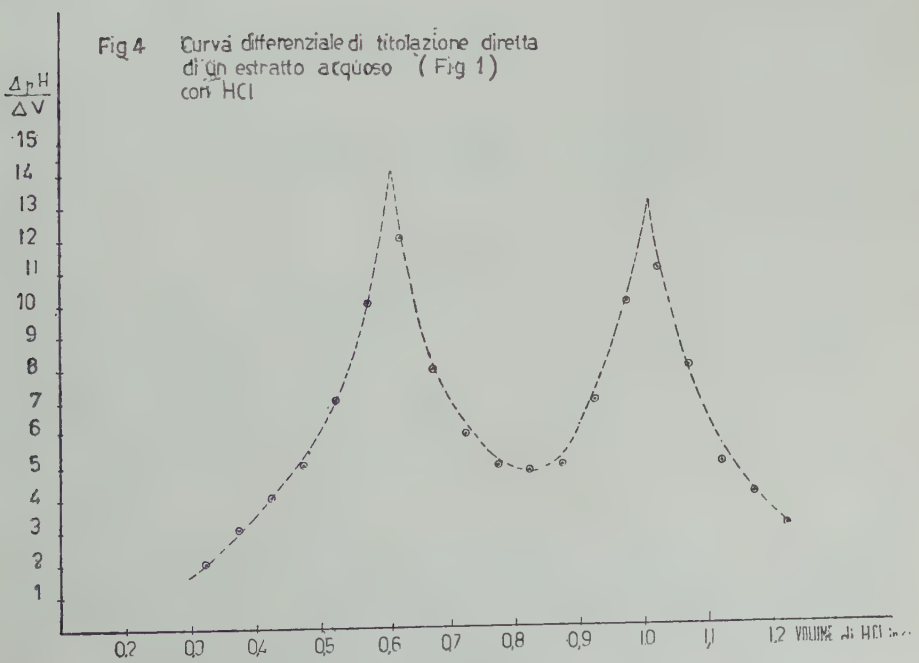


Fig 4 Curva differenziale di titolazione diretta di un estratto acquoso (Fig 1) con HCl

Come ben si vede dall'esame della tabella n. 1, i risultati percentuali sono confortevoli, sia per quanto concerne le determinazioni effettuate sullo stesso estratto, sia per quelle effettuate variando la quantità di peso della droga in esame.

Difatti operando con quantitativi di droga rispettivamente di 5, 10, 30 e 50 grammi, il contenuto percentuale di alcaloidi espressi sotto forma di nicotina è sensibilmente costante con un risultato medio di 0,0198 gr. per 100 g di droga secca.

Conclusioni.

Lo scopo che ci eravamo prefisso all'inizio di questo lavoro è stato raggiunto.

Abbiamo messo a punto un sistema estrattivo per l'esaurimento completo delle radici di *Withania somnifera* nei suoi componenti basici ed un metodo potenziometrico per la determinazione quantitativa di questi componenti nell'estratto, anche in relazione all'ammontare di droga impiegata.

La possibilità, che ora forniamo, di poter disporre di estratti a titolo noto nei principi attivi totali, può aprire l'ulteriore strada per l'indagine farmacologica, che riteniamo la giusta conclusione e definizione degli impieghi fino ad ora non sufficientemente chiariti di questa droga.

Riassunto. — È stato messo a punto un sistema per l'estrazione dalle radici di *Withania somnifera* dei componenti alcaloidei ed un metodo potenziometrico per la loro determinazione quantitativa negli estratti.

I risultati vengono discussi anche in relazione all'impiego della droga nel campo farmacologico.

Summary. — A method for the extraction of alkaloid components from the roots of the *Withania somnifera* has been found together with a potentiometrie method for the evaluation in quantity of these in the extracts.

Results are discussed also with reference to the employement of the drug in the pharmacological field.

BIBLIOGRAFIA

[1] Pitini A. Arch. Farmacol. Sperim. Palermo, **83**, 151 (1924).
[2] Medley Wood J. Trans. South African Phil. Soc. **18**, II, 197 (1908).
[3] Planchon C. e Collin E. *Les drogues simples d'origine végétale*, vol. I, pag. 573, Paris (1895).
[4] Reutter L. *Traité de Matère médical. Chimie végétale*, pag. 232 (1923).
[5] Hartwich C. *Die Neuen Arzneidrogen auf dem Pflanzenreiche*, pag. 358. Berlin (1897).
[6] Trebut R. The Lancet, **1**, 467 (1886).
[7] Power F. B. e Salway A. H. J. Chem. Soc., 490 (1911).
[8] Majumdar D. N. e Guha P. C. J. Indian Inst. Sci., Ser. A, **16**, 29 (1933).
[9] Majumdar D. N. Indian J. Pharm., **17**, 158 (1955).
[10] Covello M., Romano G. e Piscopo E. Rend. Accad. sc. fis. e mat., 4, **26**, 23. Napoli (1959).
[11] Covello M. e Ciampa G. J. Chromatog., 3, 591 (1960).

Sull' efflusso di sistemi fluidizzati solido gas da fori di grande diametro, luci a sezione quadrata e feritoie

Nota dei dott. **Leopoldo Massimilla, Gianluigi Vitagliano** *e* **Renato Chianese**
presentata dal socio ordinario **Giovanni Malquori**

(Adunanza del dì 5 novembre 1960)

In questa nota si riferisce intorno ad indagini di recente realizzate presso questo Istituto nel quadro delle ricerche che si vanno svolgendo sull'efflusso di gas e di solidi granulati o polverizzati da luci praticate nelle pareti di colonne contenenti letti di particelle fluidizzati.

Le prime esperienze, delle quali si è riferito in altra nota [1]), furono condotte con colonne di fluidizzazione di 90 mm di diametro interno e con fori di diametro compreso fra 3 e 7 mm.

Nella sperimentazione della quale qui si dà conto, realizzata con una apparecchiatura di maggiori dimensioni, l'indagine è stata estesa al caso di fori di diametro fino a 20 mm ed al caso di luci di forma quadrata e di feritoie.

Nelle esperienze si è usato come mezzo fluidizzante aria e come solido: sabbia silicea, calcare granulato e sabbia ferrifera; alcuni dati relativi alle caratteristiche fisiche di questi materiali sono riportati nella Tabella I.

TABELLA I.

Materiale	Densità ϱ_p, Kg/m^3	Diametro medio equivalente D_p, mm	Fattore di forma secondo Carman Φ, adimensionale
Sabbia silicea	2600	0,22	0,80
Sabbia ferrifera	5200	0,26	0,80
Calcare granulato (calcare A)	2700	0,50	0,80

[1]) L. Massimilla, V. Betta e C. Della Rocca. *Sull'efflusso di sistemi fluidizzati: solido-gas, attraverso fori di piccolo diametro.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., s. 4ª, vol. XXVI, Napoli, 1959; nota presentata con il titolo *A study of streams of solids flowing from solid-gas fluidized beds* al 40th National Meeting dell'American Institute of Chemical Engineers in Kansas City (Missouri), 1959.

PARTE SPERIMENTALE.

Apparecchiatura. — L'apparecchiatura, schematicamente rappresentata nella figura 1, è costituita dalla colonna di fluidizzazione con relativi dispositivi per la raccolta e la misura dell'aria e del solido effluiti, dal compressore e dalle linee di alimentazione dell'aria compressa e dal sistema di caricamento ed alimentazione del solido alla sommità della colonna.

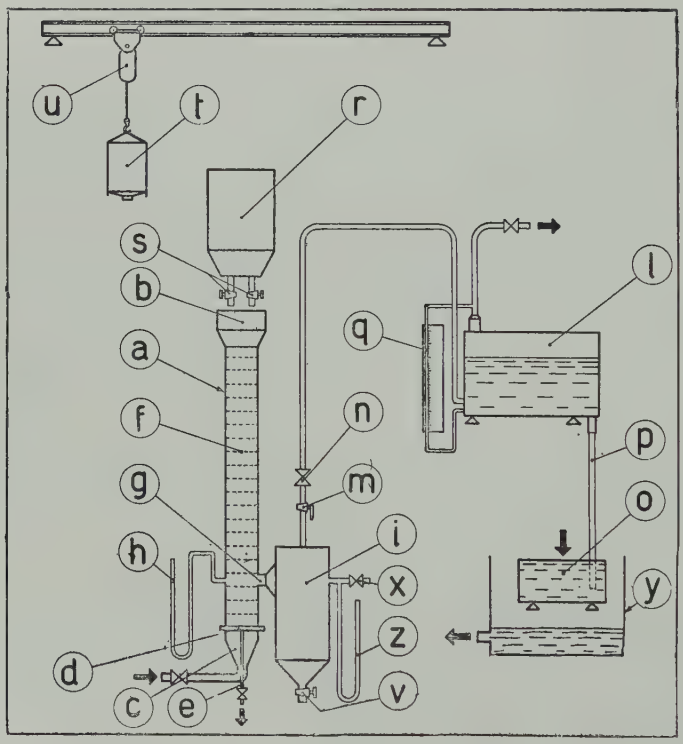


Fig. 1.

La colonna di fluidizzazione (*a*), in perspex, ha un diametro interno di 19 cm ed una lunghezza di 270 cm; essa termina superiormente con una tramoggia (*b*) ed inferiormente con un raccordo tronco-conico (*c*) di 14 cm di altezza che, a sua volta, è collegato con il condotto di alimentazione dell'aria compressa di 90 mm di diametro. Due linee si immettono in questo condotto: una per le basse portate, fino a 45 Kg/h, e l'altra per le alte portate, fino a 110 Kg/h. Ciascuna linea è munita di flangia tarata con relativi manometri statico e differenziale. L'aria, compressa da un compressore rotativo di 5 HP, è immessa nell'una o nell'altra delle due linee suddette manovrando apposite valvole.

Tra la base inferiore della colonna e la parte tronco-conica è sistemato un setto di distribuzione dell'aria e di sostegno del solido (*d*), setto ottenuto disponendo una rete metallica tra due dischi forati (diametro dei fori: 10 mm; densità: 25 fori/dm^2). Al setto di distribuzione è collegato un tubo (*e*) di 15 mm di diametro per lo scarico del solido dalla colonna. Nella parte cilindrica della colonna è sistemato un impilaggio frenante il letto fluidizzato (*f*), realizzato mediante una pila di dischi di rete metallica con maglia di 5,5 mm di lato; spezzoni di tubo, di 15 mm di altezza, distanziano l'uno dall'altro i dischi di rete. L'impilaggio è tenuto insieme da quattro tiranti, fissati a due flange poste all'estremità della colonna.

A 20 cm al di sopra del setto di distribuzione (*d*) è praticato, nella parete della colonna, un foro di 60 mm di diametro, ed in asse con esso è saldato alla colonna stessa un manicotto (*g*) di 50 mm di lunghezza e di 70 mm di diametro, filettato internamente. Nel foro si applicano tasselli intercambiabili, sagomati in modo da combaciare, da un lato, con la parete interna della colonna di fluidizzazione; nei tasselli sono ricavate le luci di efflusso. Il tassello è fermato da un anello con una faccia piana sulla quale preme una ghiera di bloccaggio avvitata al manicotto (*g*). Alla stessa altezza della luce di efflusso, in posizione diametralmente opposta rispetto alla colonna, vi è una presa di pressione, collegata ad un manometro (*h*), per la misura della pressione di efflusso.

Accanto alla colonna è installato un serbatoio di raccolta del solido (*i*), con l'imbocco in corrispondenza del manicotto (*g*). Il serbatoio, la cui forma si rileva dalla figura 1, ha una capacità di circa 60 litri. Dal serbatoio (*i*) parte un condotto di scarico dell'aria effluita, di 25 mm di diametro, che si immette nel serbatoio di misura (*l*); il condotto è munito di rubinetto a maschio (*m*) che consente di aprire e di chiudere istantaneamente il condotto stesso, e di una valvola regolatrice (*n*) che realizza una perdita di carico localizzata variabile a piacere. Il serbatoio di misura dell'aria ha una capacità di 200 litri e può essere riempito di acqua. La pompa a vuoto aspira l'acqua dalla vasca (*o*) a mezzo del tubo (*p*). Il livello dell'acqua nel serbatoio (*l*) è indicato dal misuratore (*q*). Il dislivello tra l'estremità inferiore del serbatoio ed il pelo libero dell'acqua nella vasca a sfioro (*o*) è di 1 metro.

Al di sopra della colonna di fluidizzazione è montato il serbatoio del solido (*r*), avente una capacità di 200 litri. L'alimentazione del solido è regolata dai due rubinetti a maschio da 2 pollici (*s*). Il caricamento del solido nel serbatoio (*r*) è realizzato a mezzo del secchione (*t*), sollevato dall'argano elettrico (*u*).

Il serbatoio (*l*), la colonna di fluidizzazione (*a*) ed il serbatoio di raccolta (*i*) sono montati su di una incastellatura di tubi in acciaio per ponteggi.

Tecnica sperimentale. — Controllate le tenute dei serbatoi (*i*) ed (*l*), e delle flange di collegamento delle varie parti della colonna di fluidizzazione,

si introduce un quantitativo di solido in quest'ultima sufficiente a realizzare, quando è fluidizzato, una pressione di efflusso pressocchè eguale a quella alla quale si intende sperimentare. Tenendo aperto il rubinetto di scarico (*v*) e chiuso il rubinetto (*m*) si avvia il compressore regolando opportunamente la portata di alimentazione dell'aria. Mentre il letto è fluidizzato, si regola la portata del solido a mezzo dei rubinetti (*s*) fino a raggiungere la pressione di efflusso desiderata; quando questa pressione è stata raggiunta si fa in modo che la quantità del solido che si carica nell'unità di tempo nella colonna sia uguale a quella che si scarica dalla luce di efflusso.

A regime, quando si sono stabilizzate sia l'alimentazione dell'aria compressa, sia quella del solido, si inizia la misura.

Si chiude il rubinetto (*v*), si apre il rubinetto (*m*) e contemporaneamente si scatta il contasecondi. Durante la prova il serbatoio (*i*) è mantenuto alla pressione atmosferica manovrando la valvola (*n*); è difatti possibile bilanciare con essa l'effetto dell'efflusso dell'aria che tenderebbe ad innalzare la pressione nel serbatoio (*i*) con quello del dislivello tra il serbatoio (*l*) e la vasca (*o*) che tenderebbe ad abbassarla. La pressione nel serbatoio (*i*) è controllata a mezzo del manometro (*z*). Durante la prova l'acqua contenuta in (*l*) è scacciata dall'aria proveniente da (*i*) e si scarica attraverso (*p*), dapprima nella vasca a sfioro (*o*) e poi nella vasca (*y*).

Al termine della prova si ferma il compressore, si chiude (*m*), si scatta il cronometro e si arresta l'alimentazione del solido.

Il solido raccolto nel serbatoio viene scaricato da (*v*) e pesato; ad evitare aspirazioni di solido dalla colonna, durante lo scarico del serbatoio (*i*) si apre il rubinetto (*x*). Il volume di aria effluita è letto al misuratore (*q*) ed è corretto sia del volume del solido che con essa è effluito, sia della depressione regnante in (*l*) per il dislivello tra (*l*) ed (*o*).

La durata delle prove è limitata dal volume del serbatoio (*l*) a disposizione. Il grado di ripetibilità delle prove è tale che, nei casi peggiori, gli scarti massimi nelle portate di aria e di solido effluiti in prove realizzate nelle medesime condizioni di lavoro non superano il 5%.

RISULTATI DELLE ESPERIENZE.

Nelle Tabelle da II a XXIII sono forniti i valori delle portate di aria e di solido effluiti al variare del tipo di materiale fluidizzato, della forma e delle dimensioni del foro, della pressione di efflusso, nonchè della portata della corrente fluidizzante.

Dall'assieme di questi dati vengono confermati due risultati già emersi nelle esperienze con fori di piccolo diametro: il primo è che le portate di aria e di solido effluiti variano, grosso modo, con la radice quadrata della

pressione di efflusso, con legge simile a quella valida per l'efflusso di mezzi continui; il secondo è che, all'atto dell'efflusso, si determina, per così dire, una parziale segregazione delle particelle solide dal mezzo discontinuo, così che effluisce più aria di quanta dovrebbe se il sistema solido-gas effluisse tal quale senza alcuna modificazione.

I dati delle Tabelle su dette mostrano però che, al contrario di quanto si verifica con fori di piccolo diametro, con fori di grande diametro la portata di gas effluito può aumentare con la portata della corrente fluidizzante.

Per un dato materiale questo aumento è tanto maggiore quanto maggiore è il diametro del foro, come risulta, in particolare, dal confronto dei risultati forniti nelle Tabelle da II a V, relativi alle esperienze con sabbia silicea e con fori di diverso diametro.

Inoltre, l'aumento della portata di gas effluito non è lo stesso per i diversi materiali, come appare confrontando tra loro i risultati riportati nelle Tabelle (II-V), (XIV-XVII) e (XVIII-XXI) relativi, rispettivamente, all'efflusso di sabbia silicea, calcare granulato e sabbia ferrifera da fori di forma circolare.

La disparità di comportamento di questi materiali si può ascrivere a tre fattori, e precisamente: al diverso grado di vuoto del letto fluidizzato

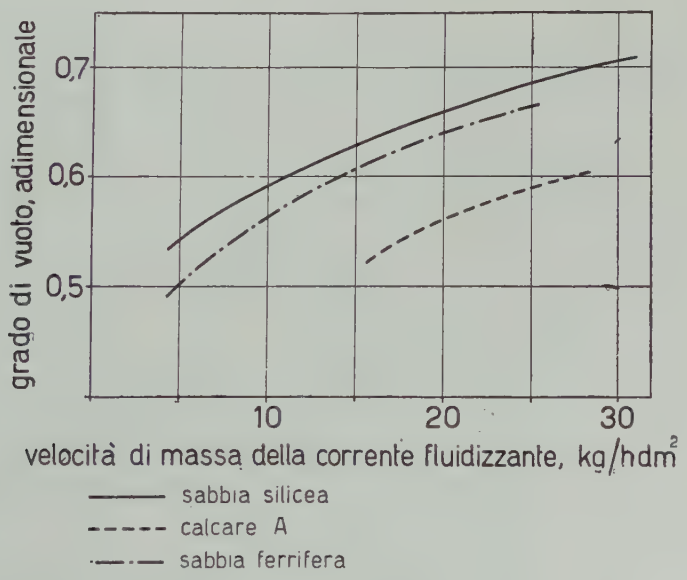


Fig. 2.

che alimenta l'efflusso, a parità di velocità di massa della corrente fluidizzante (fig. 2); al diverso rapporto tra il diametro del foro e quello delle particelle; ed infine, alla diversa massa delle singole particelle.

Anche nelle esperienze con grandi fori, così come in quelle con piccoli fori, le portate di solido effluito rimangono pressocchè costanti all'aumentare della portata della corrente fluidizzante, a parte delle lievi riduzioni riscontrate nelle esperienze con sabbia silicea e ferrifera.

Le esperienze con fori di forma diversa da quella circolare hanno fornito dei risultati sostanzialmente uguali a quelli ottenuti con fori di forma circolare di sezione equivalente, a parità di pressione di efflusso. Le portate di solido e di aria effluiti si discostano al massimo del 10%, e talvolta sono più alte nel caso di fori di forma circolare, tal'altra, nel caso di fori di forma quadrata o rettangolare.

Per questo non è possibile ascrivere gli scarti alla forma della sezione di efflusso; si può solamente dire che per le feritoie si ha un certo livellamento dei valori della portata di aria effluita al variare della portata della corrente fluidizzante, e ciò perchè il comportamento delle feritoie tende ad avvicinarsi a quello dei fori di piccolo diametro, tanto più, quanto più piccolo è il loro lato minore.

PARTE TEORICA.

Il fatto nuovo emerso nel corso delle indagini con fori di grande diametro, e cioè la variabilità della portata di aria effluita al variare della portata della corrente fluidizzante, non contrasta con il meccanismo di efflusso a suo tempo ipotizzato in sede di interpretazione dei risultati di esperienze con fori di piccolo diametro.

Questo meccanismo tien conto del fatto che il sistema effluente è costituito da due fasi, solida e gasosa, e che esse concorrono in modo diverso nel determinare le condizioni di efflusso: il salto di pressione tra monte e valle del foro si trasmette attraverso il gas determinandone l'efflusso; il gas, effluendo, trasporta le particelle solide.

Si comprende quindi come nell'efflusso di gas e di solido da sistemi solido-gas fluidizzati si debbano prendere in considerazione, accanto ai fenomeni di conversione di energia potenziale in energia cinetica, i due fenomeni simultanei ed interdipendenti del trascinamento delle particelle solide da parte del gas effluente e della filtrazione del gas tra le particelle solide addensantisi a monte del foro.

Di questi due fenomeni si tien conto scrivendo il bilancio energetico del sistema effluente e la condizione di equilibrio dinamico tra forze esterne e forze di inerzia agenti sulle particelle solide.

Se P è la energia potenziale dell'unità di peso di gas nel letto fluidizzato all'altezza del foro, E_g la sua energia cinetica a valle del foro, E_s la energia cinetica del solido che effluisce per unità di peso di gas effluito ed A_g ed A_s sono le energie dissipate per attrito, rispettivamente, dal gas

che filtra tra le particelle e dalle particelle stesse che avanzano verso il foro, dovrà essere:

$$P = E_g + E_s + A_g + A_s \quad (1)$$

D'altra parte, facendo riferimento alla singola particella, se F è la spinta dinamica esercitata dal gas effluente, I la forza di inerzia ed R la risultante delle resistenze di attrito che si oppongono al suo movimento, sarà:

$$F = I + R \quad (2)$$

Nel formulare le equazione (1) e (2) si è ammesso che la gravità non influenzi l'efflusso e che il solido sia uniformemente distribuito nel sistema solido-gas di alimentazione, trascurando, in base alla prima ipotesi, gli effetti della circolazione della fase solida nella colonna di fluidizzazione e del movimento traslatorio discendente delle particelle, le quali vengono immesse in testa e scaricate al fondo di quest'ultima, ed in base alla seconda ipotesi, gli effetti della formazione di canali, bolle e sacche gasose nel letto fluidizzato.

Inoltre, per esprimere i vari termini delle (1) e (2), altre ipotesi debbono essere fatte sulla estensione della zona del letto fluidizzato che, all'intorno del foro, è sede degli accennati fenomeni di trascinamento del solido e di filtrazione del gas, nonchè sulle distribuzioni dei gradi di vuoto e delle velocità del gas e del solido che in essa si determinano.

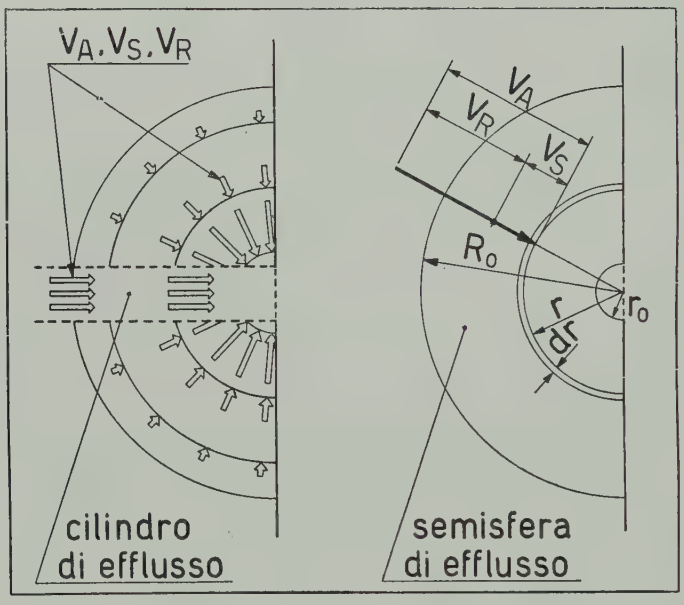
Si può ammettere che detta zona sia contenuta in un cilindro di sezione uguale alla sezione del foro, o in una semisfera con centro nel centro del foro (cilindro o semisfera di efflusso) (fig. 3 A).

Nel primo caso i gradi di vuoto, le velocità del solido e del gas e le velocità relative del gas rispetto al solido rimarrebbero costanti, e le linee di corrente sarebbero parallele alle generatrici del cilindro di efflusso; nel secondo, i gradi di vuoto e le velocità varierebbero con la distanza dal centro della semisfera di efflusso, e le linee di corrente coinciderebbero con i raggi di quest'ultima.

La prima ipotesi non risolve però il problema della configurazione del sistema solido-gas a monte del foro, ma lo sposta da quest'ultimo all'imbocco del cilindro che immette nel foro. Inoltre essa è in contrasto con l'altra ipotesi della uniformità della distribuzione del solido nella corrente gasosa a distanza sufficientemente grande dal foro.

Peraltro anche la seconda ipotesi si basa su delle ammissioni poco verosimili, tra le quali, ad esempio, vi è quella che gli strati di letto fluido che si muovono a ridosso delle pareti della colonna di fluidizzazione, là dove si destano le resistenze di attrito al movimento del solido, contri-

buirebbero all'efflusso allo stesso modo degli strati frontali al foro. Inoltre la schematizzazione introdotta con la simmetria sferica delle velocità, dei gradi di vuoto e delle pressioni non può essere estesa allo spazio compreso fra il foro e la semisfera di raggio uguale al raggio del foro e con centro nel centro del foro stesso, e cioè a quello spazio in cui la sezione di deflusso del solido e del gas si dimezza passando da una superficie semi sferica ad una superficie circolare di uguale diametro.



3 A 3 B

Fig. 3.

Probabilmente le effettive condizioni di efflusso sono intermedie tra quelle ammesse nella prima ipotesi e tra quelle ammesse nella seconda. È difatti possibile che le linee di corrente del solido e del gas siano normali alla superficie su cui è aperto il foro nelle immediate vicinanze del foro stesso e che poi si inclinino man mano che si addentrano nel letto fluidizzato. Inoltre è probabile che le velocità del solido e del gas non siano costanti in punti appartenenti alle stesse superfici semisferiche, ma passino da valori minori nelle zone periferiche, confinanti con le pareti della colonna di fluidizzazione, a valori maggiori nelle zone centrali.

Risulta però difficile esprimere i termini delle (1) e (2) quando si voglia tener conto di queste condizioni, e pertanto si è costretti a schematizzare il processo di efflusso come è indicato in figura 3 B, accettando la simmetria sferica delle pressioni, dei gradi di vuoto e delle velocità nel sistema solido-gas adiacente al foro.

Riferendo il bilancio energetico del mezzo discontinuo effluente e la condizione di equilibrio dinamico delle forze agenti sulle particelle allo elemento di sistema solido-gas contenuto fra la superficie semisferica di raggio generico r e quella di raggio $r+dr$, alle equazioni (1) e (2) si sostituiscono le [2]):

$$(3) \qquad dp = \frac{\rho_A}{2\,g_c}\,d\left[\frac{Q_A}{2\,\pi\,r^2\,\varepsilon}\right]^2 + \frac{\rho_p}{2\,g_c}\,\frac{Q_s}{Q_A}\,d\left[\frac{Q_s}{2\,\pi\,r^2\,(1-\varepsilon)}\right]^2 + \\ + \frac{f\,\rho_A}{g_c\,\Phi\,D_p}\left[\frac{Q_A}{2\,\pi\,\varepsilon} - \frac{Q_s}{2\,\pi\,(1-\varepsilon)}\right]^2\frac{dr}{r^4} + d\,A'_s$$

$$(4) \qquad \frac{c'_D\,s_p\,\rho_A}{2}\left[\frac{Q_A}{2\,\pi\,\varepsilon} - \frac{Q_s}{2\,\pi\,(1-\varepsilon)}\right]^2\frac{dr}{r^4} = -\frac{w_p\,\rho_p}{2}\,d\left[\frac{Q_s}{2\pi r^2\,(1-\varepsilon)}\right]^2 + R\,dr$$

in cui dp è la caduta di pressione della corrente gasosa tra $r+dr$ ed r, ρ_A è la densità del gas ad una pressione intermedia tra quella regnante in $r+dr$ e quella regnante in r, ρ_p, D_p, s_p, w_p e Φ sono, nell'ordine, la densità, il diametro, la sezione esposta al flusso, il volume, ed il fattore di forma secondo Carman della particella media; f e c'_D, infine, sono rispettivamente un fattore di attrito ed un fattore di trascinamento entrambi funzione del numero di Reynolds:

$$Re = \frac{\left[\frac{Q_A}{2\,\pi\,r^2\,\varepsilon} - \frac{Q_s}{2\,\pi\,r^2\,(1-\varepsilon)}\right]D_p\,\rho_A}{\mu_A}$$

---

[2]) Le equazioni:

$$(5) \qquad dp = \frac{2{,}9\,(1-\varepsilon)^{1,1}\,\rho_A{}^{0,9}\,\mu_A{}^{0,1}}{g_c\,\Phi^{1,1}\,D_p{}^{1,1}\,\varepsilon^3}\left[\frac{Q_A}{2\,\pi\,\varepsilon} - \frac{Q_s}{2\,\pi\,(1-\varepsilon)}\right]^{1,9}\frac{dr}{r^{3,8}}$$

$$(6) \qquad \frac{c'_D\,s_p\,\rho_A}{2}\left[\frac{Q_A}{2\,\pi\,r^2\,\varepsilon} - \frac{Q_s}{2\,\pi\,r^2\,(1-\varepsilon)}\right]^2 = \\ = -\,w_p\,\rho_p\,\frac{d\left[\frac{Q_s}{2\,\pi\,r^2(1-\varepsilon)}\right]}{dr}\left[\frac{Q_s}{2\,\pi\,r^2(1-\varepsilon)}\right] = -\,\frac{w_p\,\rho_p}{2}\,\frac{d\left[\frac{Q_s}{2\,\pi\,r^2(1-\varepsilon)}\right]^2}{dr}$$

introdotte nello studio dell'efflusso da fori di piccolo diametro [1]), rappresentano anch'esse, in forma semplificata, un bilancio energetico del mezzo discontinuo effluente ed una condizione di equilibrio dinamico delle forze agenti sulla singola particella.

Nessun tentativo è stato fatto per esplicitare i termini che portano a conto nelle equazioni (1) e (2) l'effetto delle resistenze di attrito che si destano nel moto di avanzamento delle particelle; l'unica modifica da A_s nella equazione (1) ad A_s' nella equazione (3) sta semplicemente ad indicare il cambiamento di dimensioni da energie a pressioni di tutti i termini della (1).

Se r_o è il raggio del foro, ed R_o il raggio della semisfera di efflusso, le (3) e (4), integrate, forniscono le equazioni:

$$(7) \qquad \Delta p = \frac{\rho_A}{2\,g_c}\left[\frac{Q_A}{2\,\pi\,r_0^{\,2}\,\varepsilon_0}\right]^2 + \frac{\rho_p}{2\,g_c}\frac{Q_s}{Q_A}\left[\frac{Q_s}{2\,\pi\,r_0^{\,2}\,(1-\varepsilon_0)}\right]^2 + \int_{r_0}^{R_0} \frac{f\,\rho_A}{g_c\,\Phi\,D_p}\left[\frac{Q_A}{2\,\pi\,\varepsilon} - \frac{Q_s}{2\,\pi\,(1-\varepsilon)}\right]^2 \frac{d\,r}{r^4} + A'_s$$

$$(8) \qquad \int_{r_0}^{R_0} \frac{c'_D\,s_p\,\rho_A}{2}\left[\frac{Q_A}{2\,\pi\,\varepsilon} - \frac{Q_s}{2\,\pi\,(1-\varepsilon)}\right]^2 \frac{d\,r}{r^4} = -\int_{r_0}^{R_0} \frac{w_p\,\rho_p}{2}\,d\left[\frac{Q_s}{2\,\pi\,r^2\,(1-\varepsilon)}\right]^2 + \int_{r_0}^{R_0} R\,dr$$

Le possibilità offerte dalle equazioni (3) e (4) in sede di interpretazione teorica dei dati di efflusso sono invero piuttosto limitate, oltre che per la difficoltà di esprimere i termini A'_s ed R, anche per il fatto che non si conoscono nè il grado di vuoto in corrispondenza del foro nè la distanza R_o alla

---

Le (5) e (6) si deducono appunto dalle (3) e (4) supponendo trascurabili i termini che rappresentano le energie cinetiche del gas e del solido a valle del foro, nonchè l'effetto delle forze di attrito sull'efflusso, ed assumendo per f l'espressione:

$$f = \frac{2{,}9\,(1-\varepsilon)^{1,1}\,\mu_A^{\,0,1}}{\rho_A^{\,0,1}\,\Phi^{0,1}\,D_p^{\,1,1}\,\varepsilon^3}\left[\frac{Q_A}{2\,\pi\,r^2\,\varepsilon} - \frac{Q_s}{2\,\pi\,r^2\,(1-\varepsilon)}\right]^{-0,1}$$

in cui, accanto a simboli di significato già noto, compare μ_A, viscosità del gas.

È il caso di sottolineare che, tenendo presente la equazione di Carman e Kozeny, sarebbe stato necessario assumere in f l'espressione $\frac{(1-\varepsilon)^{1,1}}{\varepsilon^{1,1}}$ invece che $\frac{(1-\varepsilon)^{1,1}}{\varepsilon^3}$. Questa modifica appariva giustificata dal fatto che, avendo assunto la simmetria sferica, la generica sezione di deflusso alla distanza r dal centro del foro risultava essere uguale alla superficie semisferica $2\pi r^2$ e non alla superficie πr^2, come sarebbe stato più verosimile, dato che la zona del letto fluidizzato caratterizzante l'andamento dell'efflusso con fori di piccolo diametro era quella addossata al foro di sezione $\pi r_0^{\,2}$.

In altri termini si pensava che la modifica della funzione di ε nella equazione (5) potesse ovviare agli inconvenienti cui si andava incontro con la schematizzazione rappresentata in figura 3 B, compensandosi l'$\varepsilon^{1,9}$ ed il $2^{1,9}$ a denominatore del secondo membro di detta equazione ($2^{1,9} \times \varepsilon^{1,9} \simeq 1$).

quale il valore di ε è uguale ad ε_f, grado di vuoto del letto di particelle fluidizzato. Inoltre non si conosce la distribuzione dei gradi di vuoto ε nella semisfera di efflusso.

Le equazioni (5) e (6), o meglio, le equazioni (3) e (4), da cui esse derivano, possono tuttavia rappresentare un buon punto di partenza nella ricerca dei parametri adimensionali (gruppi adimensionali e fattori di forma) caratteristici dei processi di efflusso in questione.

Nelle Tabelle XXIV e XXV viene schematicamente indicato un procedimento per la individuazione di questi gruppi e fattori nel caso in cui si ammetta di poter trascurare l'effetto delle forze di attrito che si oppongono allo avanzamento del solido.

Tralasciando i simboli di differenziazione e le costanti numeriche adimensionali, si esprimono i vari termini delle equazioni (3) e (4) come gruppi dimensionali delle variabili del processo. Successivamente si rapportano l'un l'altro questi termini, pervenendo a tanti gruppi adimensionali quante sono, per ciascuna equazione, le combinazioni di detti termini due a due.

Questi gruppi non sono però tutti indipendenti, ma possono essere ottenuti combinando tra loro un ristretto numero di gruppi adimensionali più semplici e fattori di forma, i quali pertanto sono da considerarsi i parametri caratteristici del processo; essi sono:

$$\frac{\varrho_p \, Q_s^2}{g_c \, p \, r^4 \, \varepsilon^2} \; , \; \frac{Q_\lambda}{Q_s} \; , \; \frac{\varrho_\lambda}{\varrho_p} \; , \; \frac{r}{D_p} \; , \; \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \; , \; \frac{f}{\Phi} \; , \; c'_D$$

È evidente però che in sede di elaborazione dei dati di efflusso alcuni di questi parametri vanno convenientemente modificati sostituendo alle grandezze ε e p, delle quali non si conoscono i valori locali nella semisfera di efflusso, e ad r, le grandezze ε_f, Δp e $2r_0$, che possono considerarsi caratteristiche del processo in questione, ed i cui valori sono fissati dalle condizioni di esperienza.

Inoltre, volendo esprimere l'influenza delle forze di attrito sul moto di avanzamento del solido a mezzo di parametri adimensionali, indipendentemente dal procedimento delle Tabelle XXIV e XXV, che richiederebbe la formulazione in termini analitici di A_s' ed R, dovrebbero essere presi in considerazione i due fattori $\frac{2r_0}{D_p}$ e χ: il primo, che per altra via e con altro significato resta anche individuato nelle calcolazioni delle suddette Tabelle, starebbe ad esprimere l'intensità delle forze di attrito che si destano nelle immediate adiacenze del foro; il secondo, che è un coefficiente di attrito, starebbe a significare la capacità delle particelle a trasmettersi l'un l'altra queste forze, estendendone l'effetto a tutta la semisfera di efflusso.

In definitiva, il su riportato elenco di gruppi adimensionali e fattori di forma così si modificherebbe:

$$\frac{\rho_p \, Q_s^2}{g_c \, \Delta p \, r_0^4} \; , \; \frac{Q_a}{Q_s} \; , \; \frac{\rho_a}{\rho_p} \; , \; \frac{2 \, r_0}{D_p} \; , \; \varepsilon_f \; , \; \frac{f}{\Phi} \; , \; c'_D \; , \; \chi$$

Diversi diagrammi possono essere costruiti a mezzo dei gruppi adimensionali innanzi elencati.

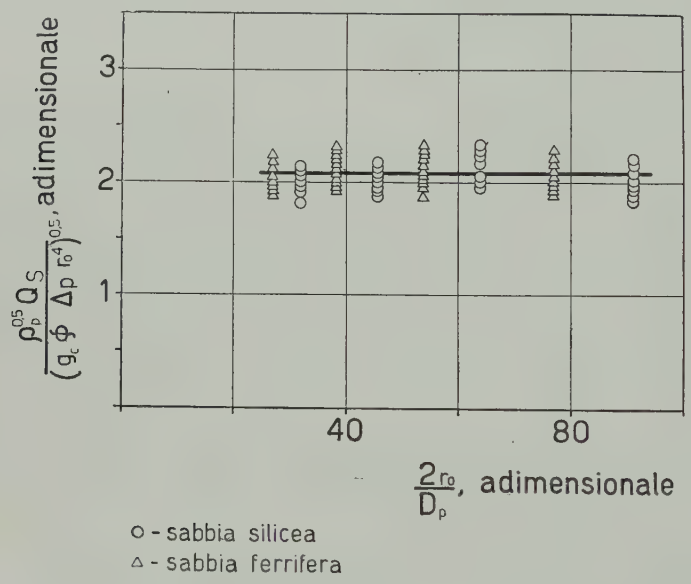


Fig. 4.

Il diagramma di figura 4, in cui sono riportati tutti i dati relativi alle esperienze realizzate con sabbia silicea e sabbia ferrifera, esprime la relazione:

(9) $$\frac{\rho_p^{0,5} \, Q_s}{(g_c \, \Phi \, \Delta \, p \, r_0^4)^{0,5}} = \text{cost}$$

la quale è verificata per questi due materiali indipendentemente dal grado di vuoto del letto fluidizzato ε_f.

Però la (9) non è più valida se estesa ai risultati delle esperienze con calcare; in tal caso è più rispondente una relazione del tipo:

(10) $$\frac{\rho_p \, Q_s^2}{g_c \, \Phi \, \Delta p \, r_0^4} = \Psi \left(\frac{2 \, r_0}{D_p} \right)$$

Nel diagramma di figura 5, in cui sono riportati non solo i dati relativi alle esperienze con sabbia silicea, sabbia ferrifera e calcare (calcare A), ma anche quelli relativi alle precedenti esperienze [1]), si individuano due tratti: uno ascendente, per valori di $\frac{2r_0}{D_p}$ minori di 40 e l'altro pressocchè parallelo

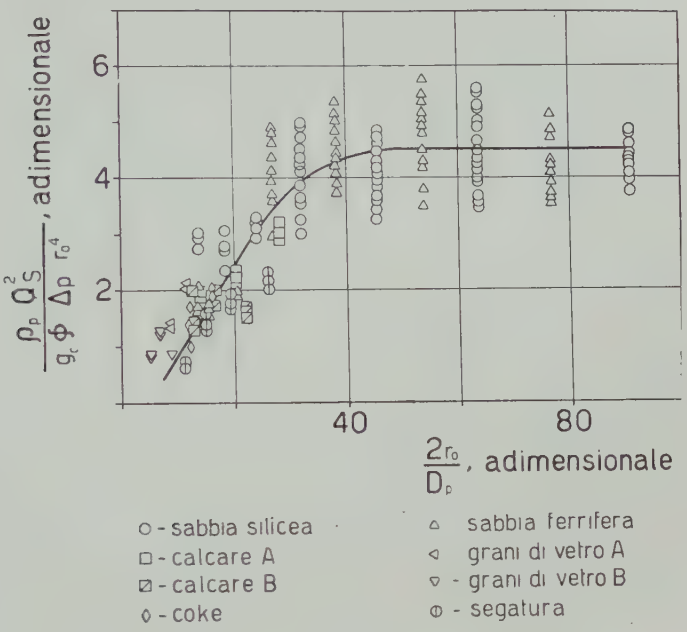


Fig. 5.

all'asse delle ascisse, per valori di $\frac{2r_0}{D_p}$ maggiori di 40; ed è appunto per porre in risalto questi due andamenti che nella (10) si è preferito fare riferimento al termine:

$$\left[\frac{\rho_p \, Q_s^2}{g_c \, \Phi \, \Delta p \, r_0^4}\right]$$

piuttosto che al termine:

$$\frac{\rho_p^{0,5} \, Q_s}{(g_c \, \Phi \, \Delta p r_0^4)^{0,5}}$$

Le figure 6, 7 ed 8 forniscono un quadro d'assieme dei risultati che si ottengono diagrammando i rapporti $\frac{Q_A}{Q_s}$ in funzione dei rapporti $\frac{2r_0}{D_p}$, secondo la relazione:

$$\frac{Q_A}{Q_s} = \Psi' \left(\frac{2r_0}{D_p} , \varepsilon_f \right) \tag{11}$$

Alcuni parametri sono stati trascurati nelle (10) ed (11), non tanto perchè essi non abbiano influenza sull'andamento dell'efflusso, quanto per la difficoltà di esprimerli in termini numerici da introdurre nelle calcolazioni.

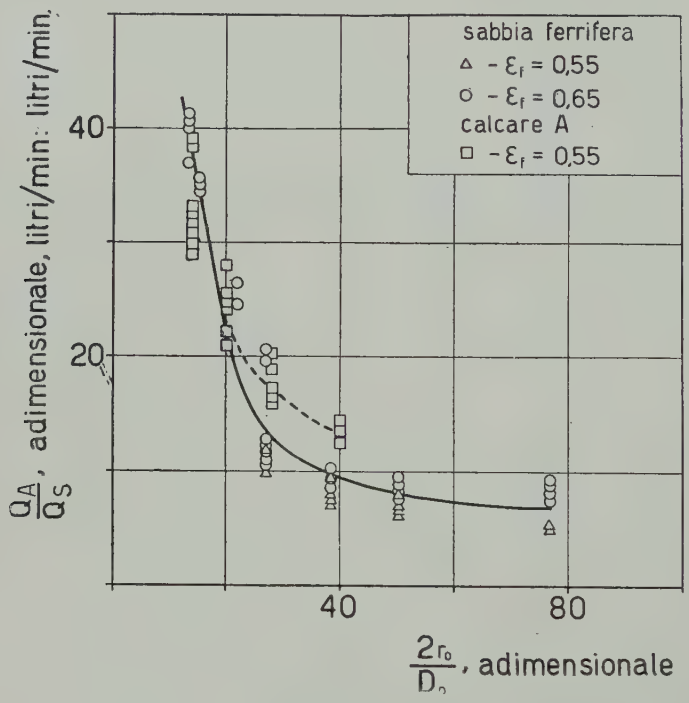


Fig. 6.

Ad esempio, non è facile stabilire a quale potenza il gruppo di Reynolds dovrebbe essere preso a rappresentare il coefficiente c'_D. Si sa che $c'_D = \frac{K}{Re^n}$, ma l'esponente n può variare da 1 a 0; passando da condizioni di moto laminare a condizioni di moto turbolento e quindi esso dovrebbe essere opportunamente scelto, prova per prova, al variare del diametro del foro, del diametro e del tipo delle particelle, nonchè della pressione di efflusso. L'aver trascurato c'_D nelle (10) ed (11), e nei diagrammi che le rappresentano, equivale all'aver assunto per Re un esponente eguale a 0, e quindi significa aver praticamente assunto che in tutte le prove le condizioni di moto sono quelle turbolente, il che è discutibile.

È parimenti difficile scegliere i valori numerici di χ, in quanto che questo fattore, oltre a dipendere dalla natura e dalla forma delle particelle, è molto sensibile al grado di vuoto del sistema solido-gas e quindi dipende, a parità di materiale, dal valore locale di ε.

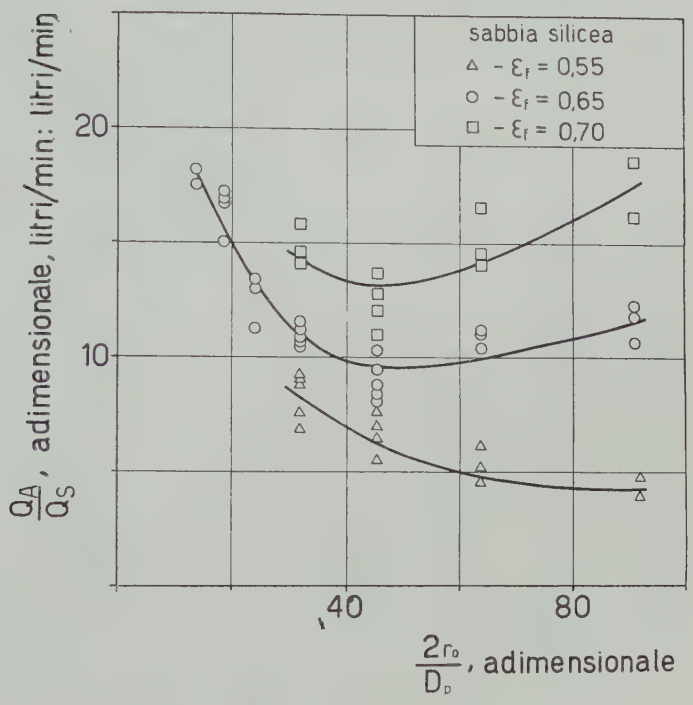


Fig. 7.

Resta anche da chiarire l'effetto esercitato sull'andamento dell'efflusso da alcuni fattori secondari, i quali o sono stati del tutto trascurati nel corso di questa esposizione, come il rapporto tra il diametro della colonna di fluidizzazione e il diametro del foro e la eventuale tendenza delle particelle ed agglomerarsi, o sono stati appena richiamati nella impostazione del modello di efflusso, come la disuniformità della distribuzione del solido nella corrente gasosa e la circolazione della fase solida nel letto fluidizzato.

Per tutti questi motivi il significato di diagrammi del tipo di quelli delle figure 5 e 8 è per ora limitato, di fatto, alla possibilità che essi offrono di racchiudere nell'intorno di poche curve un ragguardevole numero di dati ottenuti in condizioni sperimentali piuttosto diverse le une dalle altre,

sia per quanto riguarda la natura e la granulometria dei materiali, sia per quanto riguarda il diametro del foro ed il grado di vuoto del letto fluidizzato che alimenta l'efflusso.

Seguono, alle pagine 398-422, le Tabelle II-XXV richiamate nel testo.

Napoli, Istituto di Chimica industriale dell'Università.

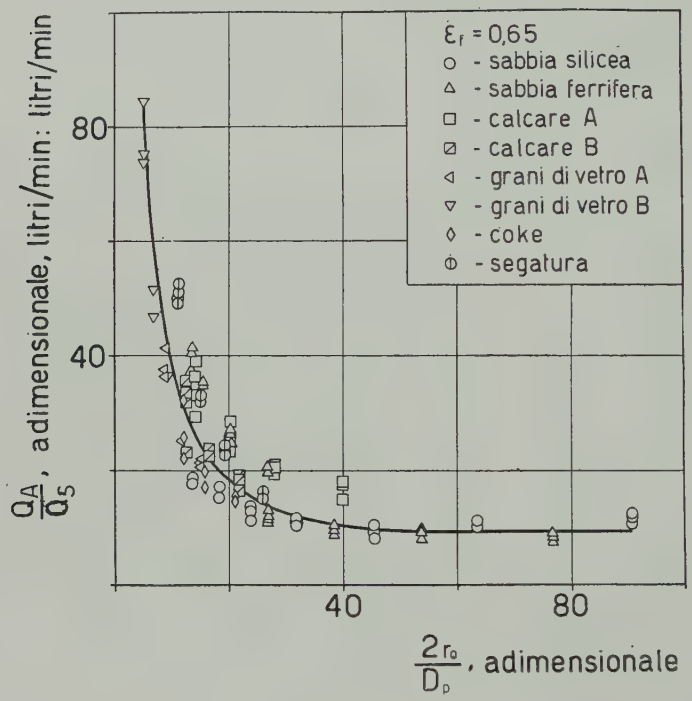


Fig. 8.

NOMENCLATURA.

c'_D = coefficiente di trascinamento, adimensionale
D_p = diametro della particella, m
f = fattore di attrito, adimensionale
g_c = fattore di conversione dal sistema pratico a quello assoluto, 9,8 $Kg_{massa}\ m/Kg_{forza}\ sec^2$
K, n = grandezze adimensionali
p = pressione di efflusso, mm H_2O
Q_A = portata di gas effluito, litri/min oppure m^3/sec
Q_S = portata di solido effluito, litri/min oppure m^3/sec
r = raggio generico nella semisfera di efflusso, m

r_0 = raggio del foro, m

R_0 = raggio della superficie semisferica che delimita la semisfera di efflusso, m

s_p = superficie della particella esposta al flusso, m^2

V_A = velocità del gas effluente, m/sec

V_S = velocità del solido effluente, m/sec

V_R = velocità relativa del gas rispetto al solido effluente, m/sec

w_p = volume della particella, m^3

ε = grado di vuoto in un generico punto della semisfera di efflusso, adimensionale

ε_f = grado di vuoto del letto fluidizzato che alimenta l'efflusso, adimensionale

ε_0 = grado di vuoto in corrispondenza del foro, adimensionale

μ_A = viscosità del gas, Kg_{massa}/m sec

ρ_A = densità del gas, Kg_{massa}/m^3

ρ_p = densità del solido, Kg_{massa}/m^3

Φ = fattore di forma delle particelle secondo Carman, adimensionale

χ = fattore di attrito tra le particelle, adimensionale.

Riassunto. — Estendendo le esperienze sull'efflusso di sistemi fluidizzati da fori di piccolo diametro, delle quali già si è riferito l'anno scorso su questo Rendiconto, si è indagato sull'efflusso di particelle solide e di gas da fori di diametro compreso tra 7 e 20 mm, da luci di forma quadrata e da feritoie di sezione equivalente.

Si è sperimentato con sabbia silicea, sabbia ferrifera e calcare granulato, fluidizzando con aria questi materiali in una colonna di 19 cm di diametro e di 270 cm di altezza e variando la pressione di efflusso da un minimo di 200 ad un massimo di 5400 mm circa di H_2O.

Si sono elaborati i risultati delle esperienze tenendo conto dello stesso modello a suo tempo proposto per studiare l'efflusso da fori di piccolo diametro e si sono individuati i parametri adimensionali caratteristici dell'efflusso esprimendo delle relazioni, tra questi parametri, che inquadrano soddisfacentemente i dati sperimentali.

Summary. — This paper concern with experiments which have been carried out in order to extend the data published last year in this Journal on the efflux of solid particles and gas through holes of small diameter drilled in the wall of fluidization columns. The efflux of solid and gas through circular holes of diameter ranging from 7 to 20 mm and through square and rectangular holes of equivalent sections has been studied.

Silica sand, granulated limestone and iron sand have been used as solid particles. These materials have been fluidized with air in a column 19 cm I.D. and 270 cm high. The efflux pressure ranged from 200 to 5400 mm H_2O.

Results of the experiments have been worked out on the basis of the same theoretical model used in studies with small holes. The dimensionless parameters which characterize the efflux process have been determined. By means of these parameters some correlations have been developed which interpret the experimental data.

TABELLA II.

Esperienze con sabbia silicea.

Diametro del foro: $2r_o = 7$ mm

Pressione di efflusso mm H_2O	Velocità di massa della corrente fluidizzante Kg/hdm²	Portata di aria effluita litri/min	Portata di solido effluito Kg/min
200	5	7,0	2,7
	5	7,0	2.7
	9	7,7	2,8
	9	8,0	2,8
	15	11,5	2,8
	15	11,8	2,8
	23	15,0	2,8
	23	15,0	2,9
400	5	11,2	3,9
	5	11,7	4,0
	9	12,9	4.1
	9	12,5	4,1
	15	16,3	4,0
	15	16,7	4.1
	26	22,8	4,0
	26	22,0	4,0
800	5	19,0	5,6
	5	19,0	5,7
	9	19,2	5,9
	9	19,2	5,9
	15	25,5	5,9
	15	25,0	5,9
	26	30,7	5,7
	26	30,5	5,6
1500	5	29,0	8,3
	5	29,0	8,5
	9	30,7	8,5
	9	30,7	8,5
	16	35,0	8,4
	16	35,7	8,3
	24	47,3	8,2
	24	50,3	8,0
2200	5	37,0	10,5
	5	37,0	10,4
	10	38,0	10,5
	10	38,0	10,6
	16	44,5	10,3
	16	44,5	10,4

TABELLA III.

ESPERIENZE CON SABBIA SILICEA.

Diametro del foro: $2r_0 = 10$ mm

Pressione di efflusso mm H_2O	Velocità di massa della corrente fluidizzante Kg/hdm²	Portata di aria effluita litri/min	Portata di solido effluito Kg/min
200	6	11,7	5,6
	6	11,7	5,7
	10	14,4	6,0
	10	14,0	5,8
	15	18,6	5,9
	15	18,6	5,8
	27	26,0	5,7
	27	26,0	5,7
400	5	17,8	8,3
	5	17,2	8,1
	9	21,0	8,6
	9	21,0	8 5
	15	26,0	8,4
	15	26,0	8,8
	27	33,8	8,5
	27	36,0	8,2
800	5	29,2	12,0
	5	30,5	12,2
	10	31,5	12,2
	10	31,5	12,0
	15	42,0	11,9
	15	41,5	12,3
	27	57,5	11,6
	27	56,5	11,7
1500	5	46,7	17,5
	5	46,7	17,5
	10	54,7	17,8
	10	52,0	17,9
	16	63,7	17,6
	16	65,0	17,4
	26	87,4	16,6
	26	88,7	16,6
2200	5	62,5	21,0
	5	62,5	21,9
	10	66,5	21,9
	10	63,0	22,0
	16	81,5	21,3
	16	86.5	21,9

TABELLA IV.

Esperienze con sabbia silicea.

Diametro del foro: $2r_0 = 14$ mm

Pressione di efflusso mm H_2O	Velocità di massa della corrente fluidizzante Kg/hdm²	Portata di aria effluita litri/min	Portata di solido effluito Kg/min
250	5	24,5	14,1
	5	24,5	14,0
	9	37,7	13,2
	9	36,2	13,4
	15	53,9	13,4
	15	57,7	13,6
	26	76,3	13,4
	26	70,7	13,0
400	5	37,3	18,7
	5	37,3	18,6
	9	50,3	18,5
	9	48,7	18,5
	15	79,3	18,5
	15	77,0	18,1
	27	94,4	16,9
	27	91,0	17,2
	27	93,0	17,2
800	5	53,5	26,2
	5	56,0	26,4
	9	76,0	26,4
	9	76,0	26,3
	16	109,0	25,3
	16	107,5	24,7
	26	143,0	24,2
	26	145,0	24,0
1500	6	91,3	37,8
	6	86,6	38,8
	9	120,0	38,1
	9	114,0	38,7
	15	166,0	37,6
	15	161,3	37,7
	26	210,0	33,2
	26	213,4	33,5
2200	5	111,3	46,5
	5	107,3	47,0
	10	142,7	44,6
	10	142,0	45,3
	16	180,7	45,3
	16	183,3	45,2

TABELLA V.

Esperienze con sabbia silicea.

Diametro del foro: $2r_o = 20$ mm

Pressione di efflusso mm H_2O	Velocità di massa della corrente fluidizzante Kg/hdm²	Portata di aria effluita litri/min	Portata di solido effluito Kg/min
200	5	36,4	24,5
	5	36,4	24,5
	9	70,0	23,8
	9	68,0	23.2
	16	101,6	23,5
	16	106,0	22,6
	33	130,4	20,9
	33	132,4	21,5
400	4	52,5	35,3
	4	52,5	35,0
	9	108,2	34,0
	9	108,2	34,1
	14	149,6	32,6
	14	147.8	32,9
	32	222,7	31,2
	32	222,7	31,2
800	5	98,5	52,8
	5	98,0	54,4
	9	144.0	52,1
	9	144,0	51,8
	15	212,3	49,4
	15	221,0	49,0

TABELLA VI.

Esperienze con sabbia silicea.

Foro di forma quadrata di lato: $a = 6{,}2$ mm

(Diametro del foro di sezione equivalente: $2r_0 = 7$ mm)

Pressione di efflusso mm H_2O	Velocità di massa della corrente fluidizzante Kg/hdm²	Portata di aria effluita litri/min	Portata di solido effluito Kg/min
400	9	14,8	4,3
	9	14,5	4,2
	15	17,0	4,4
	15	17,0	4,3
800	9	22,0	6,2
	9	22,0	6,2
	15	24,6	6,2
	15	25,1	6,3
	26	32,1	6,3
	26	32,1	6,2
1500	10	34,6	9,1
	10	34,6	9,1
	16	38,1	9,1
	16	38,1	9,1

TABELLA VII.

Esperienze con sabbia silicea.

Foro di forma quadrata di lato: $a = 8{,}8$ mm

(Diametro del foro di sezione equivalente: $2r_0 = 10$ mm)

Pressione di efflusso mm H_2O	Velocità di massa della corrente fluidizzante Kg/hdm²	Portata di aria effluita litri/min	Portata di solido effluito Kg/min
400	9	25,5	9,2
	9	24,0	8,9
	15	31,0	9,0
	15	31,5	8,8
800	9	35,5	12,7
	9	37,0	12,7
	15	46,0	12,5
	15	47,5	12,8
	26	60,6	12,4
	26	63,3	12,1
1500	9	57,3	18,1
	9	55,3	18,2
	15	69,3	18,4
	15	69,3	18,4

TABELLA VIII.

ESPERIENZE CON SABBIA SILICEA.

Foro di forma quadrata di lato: $a = 12{,}4$ mm
(Diametro del foro di sezione equivalente: $2r_0 = 14$ mm)

Pressione di efflusso mm H_2O	Velocità di massa della corrente fluidizzante Kg/hdm²	Portata di aria effluita litri/min	Portata di solido effluito Kg/min
400	9	48,0	17,7
	9	45,2	17,8
	9	46,0	17,2
	15	68,0	17,7
	15	69,0	17,9
800	9	69,6	25,4
	9	70,8	25,6
	15	102 0	24,6
	15	100,8	24,5
	26	135,6	23,8
	26	140,4	22,9
1500	9	106,5	36,7
	9	108,0	36,6
	15	145,5	36,4
	15	153,3	36,1

TABELLA IX.

ESPERIENZE CON SABBIA SILICEA.

Foro di forma quadrata di lato: $a = 17{,}7$ mm
(Diametro del foro di sezione equivalente: $2r_0 = 20$ mm)

Pressione di efflusso mm H_2O	Velocità di massa della corrente fluidizzante Kg/hdm²	Portata di aria effluita litri/min	Portata di solido effluito Kg/min
400	9	96,8	34,1
	9	100,0	34,6
	15	169,3	34,9
	15	157,3	35,0
	35	206,0	30,8
	35	212,0	32,0
800	5	110,6	54,1
	5	105,3	54,3
	8	154,7	53,3
	8	158,7	53,7
	14	198,0	50,0
	14	210,0	52,0

TABELLA X.

Esperienze con sabbia silicea.

Feritoia di lati: $a = 3{,}1$ mm; $b = 12{,}4$ mm ($b/a = 4$)
(Diametro del foro di sezione equivalente: $2r_o = 7$ mm)

Pressione di efflusso mm H_2O	Velocità di massa della corrente fluidizzante Kg/hdm²	Portata di aria effluita litri/min	Portata di solido effluito Kg/min
200	5	9,7	2,9
	5	8,6	2,8
	5	9,4	2,9
	9	9,4	3,1
	9	9,4	3,1
	15	11,0	3,1
	15	10,7	3,1
	28	14,0	3,1
	28	13,7	3,1
400	9	15,0	4,4
	9	14,6	4,3
	15	16,0	4.5
	15	16,0	4,4
800	9	22,0	6,1
	9	22,0	6,1
	15	25,0	6,5
	15	25,0	6,4
	27	27,5	6,4
	27	28,0	6,2
1500	9	36,0	9,1
	9	35,5	8,9
	15	38,5	9,2
	15	38,5	9,2

TABELLA XI.

Esperienze con sabbia silicea.

Feritoia di lati: $a = 4{,}4$ mm; $b = 17{,}2$ mm ($b/a = 4$)
(Diametro del foro di sezione equivalente: $2r_0 = 10$ mm)

Pressione di efflusso mm H_2O	Velocità di massa della corrente fluidizzante Kg/hdm²	Portata di aria effluita litri/min	Portata di solido effluito Kg/min
200	9	14,5	5,5
	9	14,5	5,5
	16	19,0	5,5
	16	19,0	5,5
	26	24,0	5,6
	26	24,0	5,6
400	9	24,0	8,4
	9	24,0	8,2
	15	25,3	7,9
	15	26,6	8,0
	26	38,0	8,2
	26	38,0	8,2
800	9	38,6	11,9
	9	37,8	11,9
	15	46,7	12,0
	15	46,7	12,1
	24	54,7	11,6
	24	53,3	11,6
1500	9	56,9	17,1
	9	56.9	17,0
	15	65,3	17,1
	15	68,6	17,1
	23	88,9	16,8
	23	88,9	16,8

TABELLA XII.

ESPERIENZE CON SABBIA SILICEA.

Feritoia di lati: $a = 6{,}2$ mm; $b = 24{,}8$ mm $(b/a = 4)$
(Diametro del foro di sezione equivalente: $2r_0 = 14$ mm)

Pressione di efflusso mm H_2O	Velocità di massa della corrente fluidizzante Kg/hdm²	Portata di aria effluita litri/min	Portata di solido effluito Kg/min
200	9	28,0	11,0
	9	27,4	11,5
	15	40,0	11,2
	15	40,1	10,9
	26	57,3	11,2
	26	56,6	11,2
400	9	40,0	16,3
	9	42,0	16,5
	15	63,0	16,7
	15	63,0	17,0
	25	92,0	16,6
	25	94,0	16,2
800	9	68,0	24,4
	9	66,7	24,1
	15	90,7	24,5
	15	96,0	23,9
	24	122,6	22,8
	24	124,0	23,2
1500	9	105,3	33,2
	9	105,3	34,4
	15	134,6	33,6
	15	134,6	34,4
	24	186,7	32,9
	24	186,7	33,5

TABELLA XIII.

Esperienze con sabbia silicea.

Feritoia di lati: $a = 8{,}8$ mm; $b = 35{,}4$ mm ($b/a = 4$)
(Diametro del foro di sezione equivalente: $2r_0 = 20$ mm)

Pressione di efflusso mm H_2O	Velocità di massa della corrente fluidizzante Kg/hdm²	Portata di aria effluita litri/min	Portata di solido effluito Kg/min
200	9	69,3	26,2
	9	69,3	25,4
	15	106,7	24,7
	15	102,7	24,8
	26	144,0	21,8
	26	141,7	22,1
400	9	101,3	36,2
	9	100,0	34,9
	15	144,0	33,9
	15	145,7	33,8
	26	195,0	34,4
	26	196,5	34,1
800	9	160,0	49,6
	9	150,0	51,0
	15	222,0	47,8
	15	218,0	50,4

TABELLA XIV.

Esperienze con calcare granulato.

Diametro del foro: $2r_0 = 7$ mm

Pressione di efflusso mm H_2O	Velocità di massa della corrente fluidizzante Kg/hdm²	Portata di aria effluita litri/min	Portata di solido effluito Kg/min
300	16	28,6	2,7
	16	29,6	2,7
	20	31,0	2,8
	20	28,0	2,7
	20	28,3	2,7
	35	29,0	2,6
	35	28,6	2,6
600	15	43,6	3,8
	15	45,2	3,7
	20	47,2	3,8
	20	45,2	3,7
	34	46,0	3,8
	34	46,0	3,8
900	14	57,0	4,6
	14	57,0	4,6
	20	59,0	4,6
	20	58,5	4,6
	33	60,0	4,5
	33	60,5	4,5
1500	15	79,3	5,6
	15	79,3	5,5
	21	81,2	5,6
	21	81,9	5,6
	32	82,6	5,7
	32	83,3	5,8

TABELLA XV.

Esperienze con calcare granulato.

Diametro del foro: $2r_0 = 10$ mm

Pressione di efflusso mm H_2O	Velocità di massa della corrente fluidizzante Kg/hdm²	Portata di aria effluita litri/min	Portata di solido effluito Kg/min
300	15	50,0	6,1
	15	48,5	6,2
	15	49,0	6,3
	17	49,0	6,3
	17	49,0	6,1
	30	49,5	5,8
	30	50,0	5,9
600	15	73,3	8,1
	15	74,6	8,1
	18	74,6	8,1
	18	74,6	8,2
	28	73,9	8,2
	28	74,6	8,0
900	15	95,0	10,3
	15	97,0	10,3
	18	100,0	10,3
	18	100,0	10,3
	26	101,0	10,3
	26	99,0	10,4
1500	16	132,0	12,7
	16	132,0	12,8
	21	133,0	12,5
	21	132,0	13,0
	25	132,0	12,7
	25	136,4	13,0

TABELLA XVI.

ESPERIENZE CON CALCARE GRANULATO.

Diametro del foro: $2r_o = 14$ mm

Pressione di efflusso mm H_2O	Velocità di massa della corrente fluidizzante Kg/hdm²	Portata di aria effluita litri/min	Portata di solido effluito Kg/min
300	16	77,0	13,0
	16	79,0	12,9
	21	78,0	13,1
	21	76,0	12,7
	36	95,2	13,3
	36	94,4	13,1
600	16	116,0	18,1
	16	120.0	18,0
	21	116,0	18,2
	21	116,0	18,1
	36	138,0	18,8
	36	139,0	18,5
900	16	153,0	21,9
	16	157,0	22,7
	22	159,0	22,7
	22	159,0	22,7
	36	176,0	23,3
	36	177,4	23,8
1500	16	222,0	29,5
	16	220,0	29,3
	20	218,0	29,1
	20	220,0	29,5

TABELLA XVII.

Esperienze con calcare granulato.

Diametro del foro: $2r_0 = 20$ mm

Pressione di efflusso mm H_2O	Velocità di massa della corrente fluidizzante Kg/hdm²	Portata di aria effluita litri/min	Portata di solido effluito Kg/min
300	16	124,0	26,9
	16	120,0	25,9
	22	120,0	26,1
	22	120,0	26,9
	37	159,0	24,4
	37	162,0	25,4
600	15	180,0	36,3
	15	180,0	36,5
	22	190,0	37,1
	22	188,0	36,5
	36	220,8	35,0
	36	228,0	34,9
900	16	240,0	44,9
	16	236,0	44,1
	22	240,0	44,0
	22	236,0	44,3

TABELLA XVIII.

Esperienze con sabbia ferrifera.

Diametro del foro: $2r_o = 7$ mm

Pressione di efflusso mm H_2O	Velocità di massa della corrente fluidizzante Kg/hdm²	Portata di aria effluita litri/min	Portata di solido effluito Kg/min
300	9	8,5	4,5
	9	8,5	4,4
	15	9,5	4,9
	15	9,2	4,8
	15	9,5	5,0
	15	9,5	4,9
	21	10,0	4,9
	21	10,0	4,9
	32	11,2	4,9
	32	11,5	4,7
460	9	11,2	6,2
	9	10,9	6,1
	15	11,4	6,1
	15	11,4	6,2
	22	12,5	6,0
	22	12,8	6,0
	31	14,6	6,0
	31	14,3	6,0
900	9	17,6	9,2
	9	17,2	8,9
	15	18,8	9,0
	15	18,4	9,0
	23	19,2	8,8
	23	19,2	8,4
	29	19,6	8,4
	29	20,0	8,3
1500	9	25,0	11,7
	9	25,0	11,8
	15	25,0	12,0
	15	25,0	12,0
	19	25,4	11,9
	19	25,0	11,9
	27	25,5	11,8
	27	25,0	11,7

(*segue Tabella* XVIII)

Pressione di efflusso mm H_2O	Velocità di massa della corrente fluidizzante Kg/hdm²	Portata di aria effluita litri/min	Portata di solido effluito Kg/min
2100	9	30,5	14,4
	9	30,5	14,2
	15	30,5	14,3
	15	30,5	14,5
	20	31,0	14,2
	20	31,0	14,2
	25	31,5	14,2
	25	31,5	14,2
3000	9	42,0	17,8
	9	40,0	17,5
	15	40,0	17,6
	15	40,7	17,8
	17	40,7	17,8
	17	41,3	17,6
	22	41,3	17,6
	22	41,3	17,5
4000	9	49,3	20,8
	9	48,7	20,8
	15	48,7	21,1
	15	48,7	20,8
	19	49,3	20,3
	19	49,3	20,6
5000	9	56,6	23,2
	9	56,6	23,2
	17	56,6	23,2
	17	56,6	23,0
5400	9	60,6	24,3
	9	60,0	24,2

TABELLA XIX.

Esperienze con sabbia ferrifera.

Diametro del foro: $2r_0 = 10$ mm

Pressione di efflusso mm H_2O	Velocità di massa della corrente fluidizzante Kg/hdm²	Portata di aria effluita litri/min	Portata di solido effluito Kg/min
300	8	9,7	7,0
	8	9,7	7,1
	15	12,7	7,6
	15	12,7	7,6
	19	15,0	8,3
	19	15,4	8,5
	32	18,4	8,6
	32	19,0	8,9
600	9	21,0	14,5
	9	21,0	14,2
	15	24,0	14,6
	15	23,5	14,6
	20	25,0	14,6
	20	25,0	14,6
	30	26,0	14,7
	30	25,5	14,7
900	9	27,5	17,7
	9	28,0	17,8
	15	30,5	18,0
	15	30,0	17,8
	19	30,0	17,8
	19	30,0	17,9
	29	31,5	18,0
	29	31,5	18,0
1500	9	40,7	23,7
	9	40,7	23,7
	15	42,0	23,9
	15	42,0	24,1
	19	42,0	24,1
	19	43,3	24,1
	26	44,0	24,0
	26	44,6	24,1

(*segue Tabella* XIX)

Pressione di efflusso mm H_2O	Velocità di massa della corrente fluidizzante Kg/hdm²	Portata di aria effluita litri/min	Portata di solido effluito Kg/min
2100	9	51,2	29,2
	9	52,8	29,0
	15	53,6	29,2
	15	52,8	28,7
	21	53,6	28,9
	21	53,6	28,7
	25	54,4	28,9
	25	55,5	28,3
3000	9	68,0	36,8
	9	67,0	36,3
	15	68,0	36,5
	15	69,0	36,2
	21	68,0	35,7
	21	69,0	35,7
4000	9	84,0	43,9
	9	84,0	43,3
	19	87,0	42,9
	19	85,0	43,0
5000	9	93,0	49,1
	9	95,0	49,6

TABELLA XX.

Esperienze con sabbia ferrifera.

Diametro del foro: $2r_o = 14\,mm$

Pressione di efflusso mm H_2O	Velocità di massa della corrente fluidizzante Kg/hdm²	Portata di aria effluita litri/min	Portata di solido effluito Kg/min
300	9	22,4	18,5
	9	22,4	18,6
	15	29,3	19,0
	15	28,8	19,4
	21	34,9	20,0
	21	34,9	20,1
	32	41,9	20,0
	32	40,1	20,1
600	9	35,2	29,7
	9	35,6	30,0
	15	43,1	29,9
	15	42,6	30,3
	21	46,1	30,2
	21	46,6	30,1
	31	53,2	29,7
	31	52,4	29,7
900	9	47,9	37,5
	9	47,3	37,9
	15	53,2	37,6
	15	53,2	37,5
	21	55,0	37,4
	21	56,8	37,1
	31	63,3	36,9
	31	63,2	37,6
1500	9	65,2	49,9
	9	66,7	51,3
	15	75,5	51,2
	15	73,8	50,3
	19	78,3	50,3
	19	81,0	50,3
	27	83,6	50,8
	27	83,9	50,0
2100	9	84,8	62,2
	9	83,2	61,4
	15	93,9	60,6
	15	93,8	61,4
	25	107,7	60,8
	25	106,3	60,3
3000	9	108,7	75,2
	9	110,4	75,6
	15	123,9	74,0
	15	119,6	73,7
	23	130,7	71,3
	23	132,7	74,2
4000	9	134,4	88,0
	9	134,4	88,1
	19	164,3	90,0
	19	165,6	88,9

TABELLA XXI.

Esperienze con sabbia ferrifera.

Diametro del foro: $2r_0 = 20$ mm

Pressione di efflusso mm H_2O	Velocità di massa della corrente fluidizzante Kg/hdm²	Portata di aria effluita litri/min	Portata di solido effluito Kg/min
300	9	31,3	33,4
	9	32,0	33,7
	15	44,0	33,8
	15	45,3	34,7
	19	49,3	35,1
	19	50,6	34,5
	32	64,0	35,2
	32	64,0	34,7
600	10	59,0	57,5
	10	59,0	57,5
	16	67,0	57,1
	16	69,0	57,3
	20	80,0	57,5
	20	79,0	56,7
	31	107,0	56,0
	31	110,0	55,5
900	9	72,0	70,2
	9	73,0	71,0
	15	94,0	72,0
	15	92,0	73,0
	20	105,0	71,2
	20	106,0	72,0
	30	131,0	71,2
	30	132,0	70,0
1500	9	110,6	96,8
	9	110,6	98,2
	15	133,3	94,1
	15	134,6	95,8
	19	154,7	95,5
	19	157,3	96,5
	27	198,7	95,1
	27	201,3	93,3
2100	9	148,5	126,0
	9	147,0	126,4
	15	183,0	122,5
	15	187,5	123,5
	19	205,5	120,5
	19	202,5	120,0

TABELLA XXII.

Esperienze con sabbia ferrifera.

Feritoia di lati: $a = 4{,}4$ mm; $b = 17{,}2$ mm $(b/a = 4)$
(Diametro del foro di sezione equivalente: $2r_0 = 10$ mm)

Pressione di efflusso mm H_2O	Velocità di massa della corrente fluidizzante Kg/hdm²	Portata di aria effluita litri/min	Portata di solido effluito Kg/min
300	9	12,1	6,7
	9	12,2	7,1
	15	13,6	7,9
	15	13,6	7,0
	23	13,6	7,0
	23	13,0	7,0
	32	15,4	7,1
	32	15,3	7,3
600	9	24,1	11,6
	9	23,7	11,8
	14	24,0	11,9
	14	24,5	12,0
	22	26,0	12,1
	22	26,0	12,4
	30	27,3	12,4
	30	26,3	12,1
	30	26,6	12,4
900	9	32,3	15,0
	9	32,3	15,0
	15	32,3	15,0
	15	32,7	15,2
	22	32,3	15,1
	22	32,3	14,8
	29	32,4	14,6
	29	32,4	14,7
1500	9	47,2	20,0
	9	47,2	20,2
	15	48,0	20,1
	15	47,6	19,9
	23	48,5	20,2
	23	47,6	20,3
	29	49,3	20,5
	29	50,2	20,5

(*segue Tabella* XXII)

Pressione di efflusso mm H_2O	Velocità di massa della corrente fluidizzante Kg/hdm²	Portata di aria effluita litri/min	Portata di solido effluito Kg/min
2100	9	59,6	25,4
	9	59,6	25,3
	15	60,4	25,0
	15	59,8	24,7
	19	60,4	24,7
	19	60,4	24,8
	25	60,2	25,2
	25	60,7	25,3
3000	9	82,0	31,6
	9	80,2	31,8
	15	81,8	32,2
	15	80,2	32,0
	20	79,3	31,6
	20	81,9	31,7
4000	9	95,6	38,2
	9	96,4	38,7
	15	98,3	38,2
	15	95,6	38,5
	21	95,6	38,3
	21	95,5	38,8
5000	9	113,0	43,8
	9	113,0	44,2

TABELLA XXIII.

Esperienze con calcare granulato.

Feritoia di lati: $a = 4{,}4$ mm; $b = 17{,}2$ mm $(b/a = 4)$
(Diametro del foro di sezione equivalente: $2r_0 = 10$ mm)

Pressione di efflusso mm H_2O	Velocità di massa della corrente fluidizzante Kg/hdm²	Portata di aria effluita litri/min	Portata di solido effluito Kg/min
300	15	58,5	4,7
	15	58,5	4,6
	22	58,0	4,6
	22	58,0	4,6
	32	58,0	4,6
	32	58,0	4,7
600	15	84,7	6,7
	15	86,6	6,9
	23	87,3	6,8
	23	88,0	7,0
	32	88,0	7,1
	32	88,7	7,2
900	15	108,0	8,7
	15	107,3	8,5
	22	114,0	8,8
	22	114,0	8,7
	30	115,3	8,9
	30	114,0	9,0
1500	22	159,0	—
	22	164,0	
	28	157,0	
	28	163,0	
2100	22	184,9	—
	22	194,6	
	26	192,0	
	26	190,6	

TABELLA XXIV.

Equazione del bilancio energetico del sistema effluente.

$$\frac{dp}{dr} = \frac{\rho_a}{2g_c}\,\frac{d\left[\frac{Q_a}{2\pi r^2 \varepsilon}\right]^2}{dr} + \frac{\rho_p}{2g_c}\,\frac{Q_s}{Q_a}\,\frac{d\left[\frac{Q_s}{2\pi r^2 (1-\varepsilon)}\right]^2}{dr} + \frac{f\,\rho_a}{g_c \Phi D_p}\left[\frac{Q_a}{2\pi r^2 \varepsilon} - \frac{Q_s}{2\pi r^2 (1-\varepsilon)}\right]^2$$

$\frac{dp}{dr}$	$\frac{\rho_a}{2g_c}\,\frac{d\left[\frac{Q_a}{2\pi r^2 \varepsilon}\right]^2}{dr}$	$\frac{\rho_p}{2g_c}\,\frac{Q_s}{Q_a}\,\frac{d\left[\frac{Q_s}{2\pi r^2 (1-\varepsilon)}\right]^2}{dr}$	$\frac{f\,\rho_a}{g_c \Phi D_p}\left[\frac{Q_a}{2\pi r^2 \varepsilon} - \frac{Q_s}{2\pi r^2 (1-\varepsilon)}\right]^2$
$\frac{p}{r}$	$\frac{\rho_a}{g_c}\,\frac{Q^2_a}{r^5 \varepsilon^2}$	$\frac{\rho_p}{g_c}\,\frac{Q_s}{Q_a}\,\frac{Q^2_s}{r^5 (1-\varepsilon)^2}$	$\frac{f\,\rho_a}{g_c \Phi D_p}\,\frac{Q^2_a}{r^4 \varepsilon^2}$ $\quad \frac{f\,\rho_a}{g_c \Phi D_p}\,\frac{Q_a Q_s}{r^4 \varepsilon (1-\varepsilon)}$ $\quad \frac{f\,\rho_a}{g_c \Phi D_p}\,\frac{Q^2_s}{r^4 (1-\varepsilon)^2}$

$$\frac{\rho_a Q^2_a}{g_c p r^4 \varepsilon^2} \quad \left[\frac{Q_a}{Q_s}\right]^3 \left[\frac{\rho_a}{\rho_p}\right] \left[\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right]^3 \quad \left[\frac{Q_a}{Q_s}\right]^3 \left[\frac{r}{D_p}\right] \left[\frac{\rho_a}{\rho_p}\right] \left[\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right]^2 \left[\frac{f}{\Phi}\right] \quad \left[\frac{Q_a}{Q_s}\right] \left[\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right] \quad \left[\frac{Q_a}{Q_s}\right] \left[\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right]$$

$$\left[\frac{Q_a}{Q_s}\right] \left[\frac{\rho_p Q^2_s}{g_c p r^4 (1-\varepsilon)^2}\right] \quad \left[\frac{Q_a}{Q_s}\right]^2 \left[\frac{r}{D_p}\right] \left[\frac{\rho_a}{\rho_p}\right] \left[\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right] \left[\frac{f}{\Phi}\right]$$

$$\left[\frac{\rho_a Q^2_a}{g_c p r^4 \varepsilon^2}\right] \left[\frac{r}{D_p}\right] \left[\frac{f}{\Phi}\right] \quad \left[\frac{Q_a}{Q_s}\right]^2 \left[\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right]^2$$

$$\left[\frac{\rho_a Q_a Q}{g_c p r^4 \varepsilon (1-\varepsilon)}\right] \left[\frac{r}{D_p}\right] \left[\frac{f}{\Phi}\right]$$

$$\left[\frac{\rho_a Q^2}{g_c p r^4 (1-\varepsilon)^2}\right] \left[\frac{r}{D_p}\right] \left[\frac{f}{\Phi}\right]$$

$$\left[\frac{r}{D_p}\right] \left[\frac{f}{\Phi}\right]$$

$$\left[\frac{Q_s}{Q_a}\right] \left[\frac{r}{D_p}\right] \left[\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\right] \left[\frac{f}{\Phi}\right]$$

$$\left[\frac{Q_s}{Q_a}\right]^2 \left[\frac{r}{D_p}\right] \left[\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\right]^2 \left[\frac{f}{\Phi}\right]$$

$$\left[\frac{Q_a}{Q_s}\right] \left[\frac{r}{D_p}\right] \left[\frac{\rho_a}{\rho_p}\right] \left[\frac{f}{\Phi}\right]$$

TABELLA XXV

Equazione dell'equilibrio dinamico delle forze agenti sulla particella

$$c'_D \; s_P \; \rho_A \left[\frac{Q_A}{2 \; \pi \; r^2 \; \varepsilon} - \frac{Q_S}{2 \; \pi \; r^2 \; (1 - \varepsilon)} \right]^2 = w_P \; \rho_P \; \frac{d \left[\frac{Q_S}{2 \; \pi \; r^2 \; (1 - \varepsilon)} \right]^2}{dr}$$

$$c'_D \; s_P \; \rho_A \left[\frac{Q_A}{2 \; \pi \; r^2 \; \varepsilon} - \frac{Q_S}{2 \; \pi \; r^2 \; (1 - \varepsilon)} \right]^2 \qquad w_P \; \rho_P \; \frac{d \left[\frac{Q_S}{2 \; \pi \; r^2 \; (1 - \varepsilon)} \right]^2}{dr}$$

$$c'_D \; D^2_P \; \rho_A \; \frac{Q^2_A}{r^4 \; \varepsilon^2} \qquad c'_D \; D^2_P \; \rho_A \; \frac{Q_A \; Q_S}{r^4 \; \varepsilon \; (1 - \varepsilon)} \qquad c'_D \; D^2_P \; \rho_A \; \frac{Q^2_S}{r^4 \; (1 - \varepsilon)^2} \qquad D^3_P \; \rho_P \; \frac{Q^2_S}{r^5 \; (1 - \varepsilon)^2}$$

$$\left[\frac{Q_A}{Q_S} \right] \left[\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right] \qquad \left[\frac{Q_A}{Q_S} \right] \left[\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right] \qquad c'_D \left[\frac{r}{D_P} \right] \left[\frac{\rho_A}{\rho_P} \right]$$

$$\left[\frac{Q_A}{Q_S} \right]^2 \left[\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right]^2$$

$$c'_D \left[\frac{Q_A}{Q_S} \right]^2 \left[\frac{r}{D_P} \right] \left[\frac{\rho_A}{\rho_P} \right] \left[\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right]^2$$

$$c'_D \left[\frac{Q_A}{Q_S} \right] \left[\frac{r}{D_P} \right] \left[\frac{\rho_A}{\rho_P} \right] \left[\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right]$$

Fenomeni fluodinamici e di scambio nella dispersione di getti continui di liquidi in altro liquido più denso.

Nota dei dott. **Leopoldo Massimilla, Gennaro Volpicelli** *e* **Mario Masturzo'**
presentata dal socio ordinario **Giovanni Malquori**

(Adunanza del dì 5 novembre 1960)

Lo studio dei fenomeni fluodinamici che regolano la dispersione in gocce di un getto di un liquido in altro liquido, e dei fenomeni di scambio di materia attraverso le superficie di contatto generatesi nella dispersione, è alla base di sistematiche indagini sulla efficienza dei così detti estrattori a spruzzo. In queste apparecchiature il contatto tra il liquido disperso ed il liquido disperdente è difatti realizzato mediante getti, fluenti a distanza più o meno ravvicinata dai fori del piatto di alimentazione.

Pur tralasciando il caso più complesso dell'alimentazione a getti multipli, molte sono le difficoltà che si incontrano nelle indagini sui processi di estrazione in sistema liquido-liquido mediante getti.

La dipendenza dei fenomeni di scambio dai fenomeni fluodinamici in questi processi è strettissima, e difficilmente analizzabile nei suoi molteplici aspetti.

Per un dato sistema liquido-liquido, al variare del diametro e della portata del getto, della portata del mezzo disperdente e del diametro e dell'altezza della colonna nella quale si realizza l'estrazione, variano la lunghezza del getto, il diametro medio e la distribuzione dei diametri delle gocce che da esso si generano, la forma, la velocità iniziale, la velocità di regime e la traiettoria delle singole gocce, nonchè il trascinamento delle frazioni più minute di liquido disperso ad opera del liquido disperdente.

Tutti questi fattori influenzano poi, a loro volta, la superficie di scambio per unità di volume di liquido iniettato, il tempo di contatto tra liquido disperso e liquido disperdente, l'agitazione nell'uno e nell'altro liquido, e cioè quei parametri che, insieme alla forza spingente ed alle diffusività molecolari del soluto nei due liquidi, caratterizzano la rapidità con cui procedono i fenomeni di scambio in un sistema liquido-liquido in movimento.

La complessa dipendenza dei fenomeni di scambio da quelli fluodinamici fa sì che risulti difficile la estrapolazione di dati di estrazione ottenuti con un certo sistema liquido-liquido, e per certe condizioni di lavoro (diametro e portata dei getti, altezza della colonna di estrazione, ecc.), ad altri sistemi ed ad altre condizioni di lavoro. Essa inoltre rende problematica la

previsione dell'andamento di un processo di estrazione in base alla conoscenza dei soli dati di dispersione dei getti.

Numerosi lavori sono stati pubblicati intorno a questi problemi, ma quasi tutti trattano, pressocchè unilateralmente, o della dispersione di getti in gocce, oppure della efficienza di estrattori a spruzzo nella realizzazione di particolari processi di estrazione.

Hayworth e Treybal [1] furono i primi ad affrontare il problema della dispersione di getti di un liquido in un altro liquido, pervenendo ad una relazione tra il diametro delle gocce formatesi nella dispersione e la portata di liquido iniettato.

Keith ed Hixson [2], rilevato che le massime velocità di iniezione del liquido per le quali la relazione di Hayworth ed Treybal è valida, circa 10 cm/sec, sono troppo basse rispetto alle velocità correntemente utilizzate nelle apparecchiature industriali, svolsero ulteriori indagini, utilizzando diversi sistemi liquido-liquido e sperimentando entro un ampio campo di portate di liquido iniettato e di diametri dell'ugello.

Questi autori hanno fornito molti dati riguardanti la lunghezza dei getti e la superficie specifica di scambio che si genera nella dispersione; essi hanno altresì posto in evidenza che, per un dato sistema e per un dato ugello, all'aumentare della portata di liquido iniettato, questa superficie dapprima cresce e poi si riduce.

Più recentemente Christiansen ed Hixson [3] hanno approfondito gli studi teorici sulla dispersione di getti di un liquido in altro liquido più denso, estendendo gli studi sulla stabilità dei getti compiuti da Rayleigh [4] e Weber [5] per il caso della dispersione di getti di liquidi non viscosi e viscosi in gas. Essi hanno dimostrato che la dispersione è dovuta a perturbazioni di tipo simmetrico rotazionale, le quali si generano nell'ugello e si amplificano secondo la legge:

$$\delta = \delta^* \, e^{\mu \frac{x}{v_g}} \cos \frac{2 \pi x}{\lambda} \qquad (1)$$

in cui δ è la perturbazione alla distanza x dall'ugello; δ^* è l'ampiezza della perturbazione iniziale; v_g è la velocità del getto; λ è la lunghezza d'onda della perturbazione; ed infine, μ è un fattore di amplificazione della perturbazione dipendente dalla tensione interfacciale tra liquido disperso e liquido disperdente, dalla densità e dalla viscosità del liquido disperso, dal diametro, nonchè dalla velocità del getto, per valori sufficientemente elevati di quest'ultima.

D'accordo con Rayleigh [4] e Weber [5], Christiansen ed Hixson [3] ritengono che non tutte le perturbazioni che si generano nell'ugello si approfondiscono tanto da strozzare il getto ($\delta \to d_g/2$), ma solo quelle caratterizzate da certe lunghezze d'onda, per le quali il valore di μ è massimo.

Altri lavori sono stati pubblicati che, indirettamente, interessano la fluodinamica della dispersione di getti di liquidi in altri liquidi. In questi lavori, ed in alcuni di quelli già citati, sono forniti dati sulle dimensioni, sulla forma [2], [6] e sulla velocità [2], [6], [7], [8] di gocce muoventisi in colonne liquide, sulla loro tendenza a raggrupparsi [9], ecc.

Di interesse più generale sono le memorie che trattano di indagini svolte per studiare la efficienza degli estrattori a spruzzo.

A causa della complessità dei fenomeni di dispersione che hanno luogo in queste apparecchiature, gli autori di tali memorie non hanno però potuto isolare gli effetti esercitati dai diversi parametri fluodinamici e chimico-fisici influenzanti il processo di estrazione studiato e, pertanto, i dati di scambio sono forniti in termini di altezze unitarie di trasferimento.

Sono su questa linea i lavori di Appel ed Elgin [9], Vogt e Geankoplis [10], F. H. Garner, S. R. M. Ellis e J. W. Hill [11] ed, in parte, di Sherwood, Evans e Longcor [12].

Questi ultimi autori hanno anche indagato sul meccanismo dei processi di estrazione richiamando per la prima volta l'attenzione sugli effetti esercitati dalla circolazione del liquido all'interno delle gocce sullo scambio del soluto. Sperimentando con gocce singole essi hanno posto in evidenza che il soluto viene scambiato dall'interno della goccia all'esterno con una rapidità maggiore di quella prevista supponendo il liquido disperso stagnante. I coefficienti di diffusività, più propriamente di diffusività effettiva, da essi calcolati a mezzo delle formule che esprimono lo scambio per diffusione in condizioni non stazionarie, sono infatti da 10 a 40 volte maggiori dei coefficienti di diffusività molecolari.

Garner [13] ha efficacemente raffigurato l'andamento delle correnti convettive che si generano nell'interno di gocce quando esse si muovono in un liquido.

Queste correnti circolerebbero sui piani meridiani delle gocce e, precisamente, in direzione opposta a quella del moto nelle zone periferiche, ed in direzione equiversa nelle zone centrali.

Secondo Garner [14] correnti convettive si determinerebbero anche in gocce ferme, durante il tempo di formazione all'estremità degli ugelli. Usando capillari di diverso diametro questo autore ha sperimentalmente provato che, a parità di diametro finale della goccia e di tempo di formazione, le aliquote di soluto estratto variano al variare della velocità di alimentazione del liquido.

Garner ha anche studiato gli effetti esercitati sul meccanismo dello scambio di materia da gocce dalla presenza di sostanze tensioattive [15] e dalla concentrazione del soluto, dal tempo di contatto tra liquido disperso e liquido disperdente, ecc. [13].

Indagini analoghe a quello di Sherwood e di Garner sono state anche svolte, sempre per il caso di gocce singole, da West, Robinson, Morgenthaler, Beck e Mc Gregor [7].

Più recentemente, Handlos e Baron [16], riprendendo i concetti di Garner sui moti convettivi all'interno delle gocce, hanno condotto uno studio teorico a mezzo del quale sono pervenuti ad una relazione che interpreta, con soddisfacente approssimazione, buona parte dei dati ottenuti da precedenti sperimentatori sulla estrazione di soluti da gocce.

Le esperienze delle quali si riferisce in questa nota sono state svolte con l'intento di estendere le indagini sui fenomeni fluodinamici e di scambio che simultaneamente intervengono nei processi di estrazione dal caso di gocce singole al caso di getti che, disperdendosi, danno luogo ad un flusso continuo di gocce.

La sperimentazione è stata condotta con diversi sistemi liquido-liquido e, per ciascuno di essi, si è eseguito uno studio fotografico della dispersione dei getti e si sono determinate le aliquote di soluto scambiate tra il liquido disperso ed il liquido disperdente al variare dei diametri e delle portate dei getti stessi.

A mezzo dei dati ottenuti nello studio fotografico, nelle esperienze di estrazione ed in esperienze sussidiarie eseguite al fine di determinare la velocità di ascesa, a regime, di gocce in colonne liquide, è stato poi possibile di impostare alcuni calcoli tendenti ad esprimere i dati di scambio in termini di coefficienti di diffusività effettiva del soluto nel liquido disperso.

PARTE SPERIMENTALE.

Le esperienze di estrazione sono state svolte con i seguenti sistemi: acqua-benzolo-acido acetico [H_2O—C_6H_6—CH_3COOH]; acqua-toluolo-acido acetico [H_2O—$C_6H_5CH_3$—CH_3COOH]; acqua-ortoxilolo-acido acetico [H_2O—$C_6H_4(CH_3)_2$—CH_3COOH]; acqua-normaleptano-acido acetico [H_2O—$CH_3(CH_2)_5CH_3$—CH_3COOH]; acqua-alcool isoamilico-acido acetico [H_2O—$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$—CH_3COOH].

In tutte le esperienze si è estratto acido acetico da soluzioni di acido acetico nei vari solventi organici adoperati a mezzo di acqua. La soluzione di acido acetico nel solvente organico (raffinato) costituiva il liquido leggero, disperso; la soluzione di acido acetico in acqua (estratto) costituiva il liquido pesante, disperdente. Il processo di estrazione realizzato era continuo per quanto riguardava il liquido disperso, il quale si rinnovava continuamente fluendo dall'ugello e risalendo nella colonna di estrazione in forma di gocce; ed era discontinuo per quanto riguardava il liquido disperdente, il quale rimaneva nella colonna per tutta la durata della prova.

Le soluzioni di alimentazione erano preparate con liquidi puri per analisi; per il sistema: H_2O—C_6H_6—CH_3COOH si è però usato del benzolo tecnico. In ogni caso si è evitato di riutilizzare solventi recuperati da esperienze precedenti.

La concentrazione di acido acetico nel liquido di alimentazione era di 0,25 millimoli/cc nelle esperienze svolte con i sistemi: $H_2O—C_6H_6—CH_3COOH$; $H_2O—C_6H_5CH_3—CH_3COOH$; $H_2O—C_6H_4(CH_3)_2—CH_3COOH$; $H_2O—CH_3(CH_2)_5CH_3—CH_3COOH$; e di 0,15 millimoli/cc nelle esperienze svolte con il sistema: $H_2O—(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH—CH_3COOH$. Con il sistema: $H_2O—C_6H_6—CH_3COOH$ si è anche sperimentato con una concentrazione di acido acetico nel liquido di alimentazione di 2,50 millimoli/cc.

Nel corso di questo lavoro alla notazione del sistema: $H_2O—C_6H_6—CH_3COOH$ si aggiungerà: (c_i = 0,25 millimoli/cc) o (c_i = 2,50 millimoli/cc) per indicare la concentrazione iniziale di acido acetico nel liquido di alimentazione.

In tutte le esperienze il volume di soluzione di alimentazione trattata era di 30-35 cc; il volume di acqua contenuto nella colonna di estrazione di 465 cc; la temperatura di 17° ± 1°C. Per queste condizioni di lavoro, all'equilibrio, l'aliquota di acido acetico estratto era quasi il 100%, con un minimo del 9 4% per il caso del sistema: $H_2O—(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH—CH_3COOH$.

L'acido acetico contenuto nell'estratto e nel raffinato era titolato con soluzioni N o N/10 di idrossido di sodio, usando come indicatore bleu di timolo. Il grado di precisione di ciascuna prova era controllato eseguendo il bilancio dell'acido acetico. L'errore massimo era del 3%.

Le esperienze sono state realizzate con l'apparecchiatura rappresentata nella figura 1 unitamente al particolare di un ugello di alimentazione.

Il liquido da disperdere era contenuto in un recipiente in acciaio inossidabile (a). In esso pescava un condotto (b), munito di rubinetto di apertura e chiusura (c), e terminante con l'ugello (u).

Si è sperimentato con ugelli di: 0,40-0,65-1,00-1,40-2,00-2,50 mm di diametro e con una colonna avente un diametro interno di 45 mm ed un'altezza utile di 110 mm.

La portata della soluzione effluita dall'ugello era regolata variando la pressione del cuscinetto di azoto, sovrastante il liquido da disperdere nel recipiente (a).

Il livello dell'acqua non superava la sezione di raccordo tra la parte cilindrica e la parte conica della colonna di estrazione (d) al fine di evitare che, nelle prove a più alte portate, parte del liquido disperdente fosse trascinato da quello disperso.

Di conseguenza, durante la prova, vi era una superficie di contatto abbastanza estesa tra il raffinato e l'estratto, attraverso la quale del soluto poteva scambiarsi tra il primo liquido ed il secondo.

L'entità di questo scambio, per così dire supplementare, era valutato a mezzo di esperienze nelle quali, a parità di altezza utile della colonna di estrazione, veniva variato il livello dell'acqua nella parte conica di questa ultima, e quindi la superficie di scambio tra il raffinato e l'estratto.

Le istantanee fotografiche sono state ottenute con una Retina II A Kodak la quale riprendeva tutta la colonna di estrazione; questa era illuminata con un lampeggiatore elettronico.

Da 3 a 12 fotogrammi erano scattati per ciascuna condizione di lavoro.

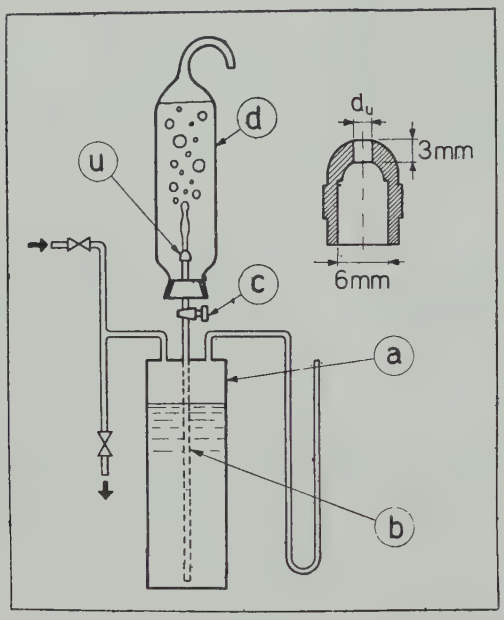


Fig. 1.

Le pellicole erano sviluppate ed esaminate direttamente a mezzo di un proiettore; per ogni fotogramma si misuravano il diametro maggiore e minore di tutte le gocce riprese, la lunghezza del getto ed il suo angolo di apertura.

Quest'angolo era misurato sullo schermo di proiezione a mezzo di compasso e goniometro. Sia i diametri delle gocce, sia le lunghezze e gli angoli di apertura dei getti, erano corretti per tener conto degli ingrandimenti trasversale e longitudinale.

Di ogni goccia era calcolato il diametro d inteso come il diametro della sfera di volume uguale a quello dell'elissoide cui la goccia era assimilata. Successivamente, per ogni prova, era determinata la superficie specifica S, e cioè la superficie di contatto tra il liquido disperso ed il liquido disperdente per unità di volume di liquido iniettato:

$$S = \frac{\sum^{N} \pi d^2}{\sum^{N} \frac{\pi d^3}{6}} \qquad (2)$$

in cui N è il numero totale delle gocce rilevate in tutti i fotogrammi relativi a quella prova e d è il diametro della goccia generica.

Era infine ottenuto il diametro medio d_m caratteristico di tutte le gocce della prova, definito come il diametro della goccia avente la stessa superficie specifica delle gocce originatesi nella dispersione dei getti:

$$(3) \qquad d_m = \frac{6}{S}$$

Di ogni goccia apparsa sullo schermo si determinava anche il grado di eccentricità, inteso come rapporto tra l'asse maggiore e l'asse minore dell'elissoide cui essa era assimilata.

Per un dato ugello e per un dato sistema, il campo di portate entro il quale è stata svolta l'indagine fotografica era superiormente limitato dalle portate massime cui si poteva giungere senza che l'elevato contenuto di liquido disperso nella colonna di estrazione rendesse praticamente illeggibili i fotogrammi.

Per tutti gli ugelli e per tutti i sistemi sono indicati nella tabella 1 i campi di portate entro i quali sono state scattate istantanee fotografiche.

Parallelamente alle prove di estrazione ed allo studio fotografico sono state misurate le velocità di ascesa, a regime, di gocce di toluolo, ortoxilolo, normaleptano in acqua e di alcool isoamilico in acqua satura di alcool isoamilico.

La misura della velocità è stata realizzata su di una lunghezza di 60 cm in una colonna dello stesso diametro e della stessa forma di quella usata nelle esperienze di estrazione; la colonna era innestata sulla stessa apparecchiatura utilizzata in queste ultime esperienze.

Gocce di diametro diverso erano ottenute usando ugelli di diametri compresi tra 0,40 mm e 4,00 mm; regolando opportunamente la pressione nel serbatoio (a) del liquido (Fig. 1) e l'apertura del rubinetto (c) si realizzava un flusso di gocce, abbastanza distanziate l'una dall'altra, il cui diametro, come è stato controllato fotograficamente in alcuni casi, era praticamente costante.

Da 100 a 1500 gocce fluivano nel corso di una prova, durante la quale veniva misurata la velocità di ascesa di almeno 15 gocce. Gli scarti massimi rilevati erano del 10%.

A fine prova, dalla misura del volume di liquido raccolto in cima alla colonna e dal conteggio delle gocce, era determinato il diametro medio di queste ultime. Per nessun sistema è stato possibile di misurare velocità di ascesa di gocce di diametro inferiore a 2,5 mm.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI.

Esperienze di dispersione dei getti.

Forma e lunghezza del getto. Dall'esame delle istantanee fotografiche appare che per tutti i sistemi presi in considerazione le modalità di dispersione dei getti sono analoghe a quelle già osservate in una precedente indagine [17] per il sistema: H_2O—C_6H_6—CH_3COOH ($c_i = 0{,}25$ millimoli/cc) e con ugello di 1,00 mm: la rottura dei getti avviene per l'esaltarsi di perturbazioni simmetrico-rotazionali, ben visibili in molti fotogrammi.

Al distacco dall'ugello il getto appare perfettamente rettilineo, e di diametro uguale a quello dell'ugello stesso; poi, man mano che esso si addentra nel liquido disperdente, le sue linee di contorno si flettono a forma di sinusoidi dando luogo ad una zona di transizione più o meno estesa. In essa, sebbene non sempre chiaramente demarcate, possono distinguersi le gocce in formazione tra successive strozzature del getto; immediatamente a valle di questa zona si vedono le gocce nettamente separate l'una dall'altra.

I diagrammi: lunghezza-portata del getto, presentano una cuspide e sono simili a quelli riscontrati in precedenti indagini [2], [17]; all'aumentare della portata la lunghezza del getto aumenta, giunge ad un massimo, e poi bruscamente si riduce.

Per ogni ugello, questo massimo individua una portata, per così dire critica, la quale è al limite fra due campi di portate che caratterizzano due diverse modalità di dispersione dei getti: la prima indipendente e la seconda dipendente dalla velocità del getto.

Per portate minori di quella critica la dispersione è caratterizzata da un valore di μ costante per un dato sistema liquido-liquido; pertanto, dalla (1), è costante il tempo (x/v_g) necessario a che la perturbazione si approfondisca tanto da determinare la rottura del getto: $(\varepsilon \to d_g/2)$; di conseguenza, la lunghezza del getto cresce linearmente con la portata.

Per portate maggiori di quella critica, il fattore di amplificazione della perturbazione μ aumenta rapidamente al crescere della velocità del getto; il tempo necessario perchè l'ampiezza della perturbazione giunga a valori prossimi a quelli del raggio del getto si riduce e il getto stesso si accorcia.

Per portate due o tre volte più alte di quella critica si nota che le gocce si distaccano, oltre che dalla sommità, anche dalle superficie laterali del getto, il quale va assumendo la forma di spruzzo. Riesce allora difficile di stabilire quale sia effettivamente il tipo delle perturbazioni che producono la dispersione del getto e quale la legge secondo cui esse si esaltano. Inoltre, per queste portate, la lettura dei fotogrammi diventa impossibile; e difatti, le portate massime alle quali sono state scattate le istantanee fotografiche (Tab. 1) sono, grosso modo, proprio quelle alle quali comincia a formarsi lo spruzzo. Le portate minime sono invece uguali o di poco più piccole di quelle critiche per le quali si ha la massima lunghezza dei getti.

TABELLA 1.

Intervallo di portate entro il quale è stato eseguito lo studio fotografico della dispersione dei getti per ciascun sistema liquido-liquido e per i vari ugelli *).

diametro dell'ugello, mm / sistema	0,40	0,65	1 00	1,40	2,00	2,50
acqua - benzolo - acido acetico (c_i = 0,25 millimoli/cc)	0,06 — 0,29	0,19 — 0,69	0,48 — 1,40	1,70	1,10 — 2,90	1,20 — 4,30
acqua - benzolo - acido acetico (c_i = 2,50 millimoli/cc)	0,12 — 0,25	0,16 — 0,62	0,25 — 1,00	—	—	—
acqua - toluolo - acido acetico	0,08 — 0,26	0,21 — 0,47	0,60 — 1,20	0,50 — 1,80	1,10 — 3,00	1,50 — 3,60
acqua - ortoxilolo - acido acetico	0,08 — 0,18	0,18 — 0,40	0,44 — 1,30	0,80 — 2,00	1,10 — 3,00	1,50 — 2,60
acqua - mormaleptano - acido ac.	0,21 — 0,33	0,15 — 0,55	0,43 — 1,50	0,70 — 1,90	1,00 — 3,20	1,10 — 4,00
acqua-alcol isoamilico-acido ac.	0,06 — 0,12	0,12 — 0,23	0,22 — 0,31	0,30 — 0,40	0,40 — 1,10	0,30 — 0,60

*) Le portate sono espresse in cc/sec.

Va anche detto che, a partire da certi valori della velocità, maggiori di quella critica, ma inferiori a quelli per i quali si ha lo spruzzo, la misura della lunghezza del getto diventa incerta. La zona di transizione è notevolmente estesa ed è difficile stabilire se la sua lunghezza è da aggiungere a quella del getto vero e proprio.

Nel tracciare il diagramma: velocità-lunghezza del getto, riportato nel lavoro di cui alla nota bibliografica [17], questa zona non è stata considerata appartenente al getto. Invece, nella elaborazione dei dati ottenuti in questa sperimentazione, dato che interessava di definire la lunghezza del tratto di colonna effettivamente percorso dalle gocce, la lunghezza di questa zona è stata aggiunta a quella del getto.

Nessuna rilevante disparità è stata notata dal confronto dei risultati ottenuti con i vari sistemi, a parte qualche piccolo spostamento nei valori delle portate critiche.

Si è anche riscontrato che nelle esperienze con il sistema: H_2O—$(CH_3)_2\,CHCH_2\,CH_2OH$ —CH_3COOH i getti sono un po' più corti di quelli misurati per gli altri sistemi.

Interessante è il confronto tra i risultati ottenuti da Keith e Hixson [2] con il sistema: H_2O—$C_6H_5CH_3$ e quelli ottenuti in questa sperimentazione con il sistema: H_2O—$C_6H_5CH_3$—CH_3COOH. La forma dei diagrammi è la stessa ed, a parità di diametro dell'ugello, la portata cui corrisponde la cuspide è, pressappoco, la stessa.

Angolo di apertura del getto. Questo parametro sta ad indicare la tendenza delle gocce formatesi nella dispersione dei getti a fluire attraverso una sezione più o meno ristretta della colonna di estrazione.

Quanto maggiore è l'angolo di apertura, tanto meno accentuata è la canalizzazione delle gocce nella parte centrale della colonna, con conseguente aumento del tempo di contatto con il liquido disperdente; ciò sia perchè ragguardevole è il numero di gocce che percorre la colonna liquida con traiettoria obliqua o addirittura tortuosa, sia perchè minore è la velocità delle correnti convettive nel liquido disperdente lungo l'asse della colonna, e quindi minore è la velocità assoluta di ascesa delle gocce.

Confrontando i risultati ottenuti nelle esperienze con i vari ugelli si è visto che, almeno nei campi di portate entro i quali si è eseguito lo studio fotografico, il parametro che effettivamente condiziona l'angolo di apertura è la velocità del getto. Ciò appare dal diagramma di figura 2 che fornisce gli angoli di apertura dei getti al variare della velocità di alimentazione del liquido da disperdere per i diversi ugelli con i quali si è lavorato, indipendentemente dal sistema liquido-liquido considerato.

Gli angoli di apertura di getti realizzati con gli ugelli di 0,40 mm ed 1,00 mm sono riportati nel diagramma di figura 3 in funzione della portata di alimentazione. Questo diagramma mostra come, nell'ambito delle condi-

zioni di lavoro nelle quali è stato eseguito lo studio fotografico, non appaiono delle speciali differenze tra i valori degli angoli di apertura relativamente ai diversi sistemi trattati.

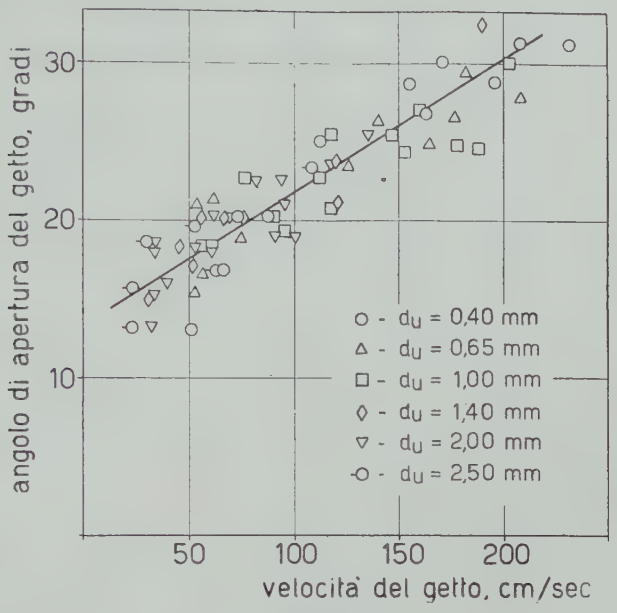


Fig. 2.

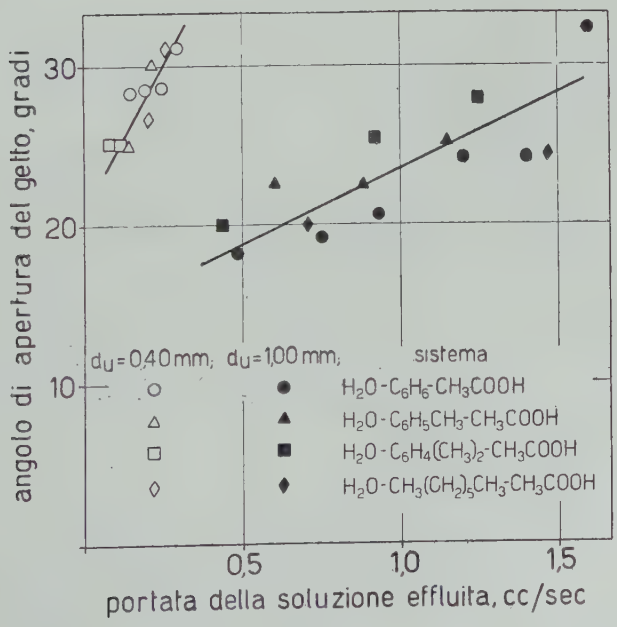


Fig. 3.

Diametri medi e distribuzione dei diametri delle gocce. Questi parametri seguono di pari passo l'andamento delle lunghezze del getto al variare della portata di alimentazione. Precisamente, il diametro medio è decrescente per lunghezze crescenti del getto e crescente per lunghezze decrescenti. Il contrario accade naturalmente per la superficie specifica media; quest'ultima è massima in corrispondenza della massima lunghezza del getto e cioè in corrispondenza della portata critica.

Come fanno rilevare Christiansen ed Hixson [3], ciò dipende dal fatto che, a questa portata, il getto si rompe preferenzialmente nell'ultima strozzatura, mentre per portate inferiori o superiori in strozzature più arretrate. Inoltre, nel caso di portate superiori alla critica, non è da escludere la possibilità che si verifichino fenomeni di aggregazione di gocce immediatamente a valle della zona di dispersione del getto.

È ovvio che, per ogni ugello, queste considerazioni sono valide entro il campo delle portate di alimentazione nel quale si è potuto eseguire con successo l'indagine fotografica; è possibile che per portate più elevate la superficie specifica, raggiunto un minimo, cominci a crescere di nuovo per il formarsi di un rilevante numero di gocce minutissime quando al getto si sostituisce lo spruzzo.

Il diagramma di figura 4, nel quale il diametro medio d_m delle gocce è espresso in funzione del diametro dell'ugello d_u, si riferisce a portate di poco discoste da quelle critiche di massima lunghezza del getto.

Per queste portate è stato possibile di esprimere a mezzo di un'unica curva il diagramma che fornisce il diametro medio delle gocce che si formano nella dispersione dei getti in funzione del diametro dell'ugello per cinque dei sei sistemi presi in considerazione. Fa eccezione il sistema: H_2O—$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$ —CH_3COOH, per il quale i diametri medi delle gocce sono più piccoli per tutti gli ugelli.

L'analisi della distribuzione dei diametri delle gocce che si hanno nella dispersione dei getti è stata eseguita tracciando i diagrammi: diametro d - percentuale del numero totale di gocce di diametro inferiore a d.

Questa analisi ha mostrato che, all'aumentare della portata al di sopra di quella critica, aumenta l'assortimento dei diametri delle gocce formatesi nella dispersione (Fig. 5). Essa ha altresì mostrato che, a parità di ugello e di portata di alimentazione, la distribuzione dei diametri delle gocce è praticamente la stessa per le esperienze svolte con i diversi sistemi studiati (Fig. 6).

Forma e velocità delle gocce. Per un dato sistema, il grado di eccentricità medio delle gocce di un dato diametro è fornito nel diagramma di figura 7 in funzione di quest'ultimo, indipendentemente dalle condizioni di lavoro (portata di alimentazione e diametro dell'ugello). Come si vede, per i sistemi con benzolo, toluolo e ortoxilolo i dati si raccolgono su di una

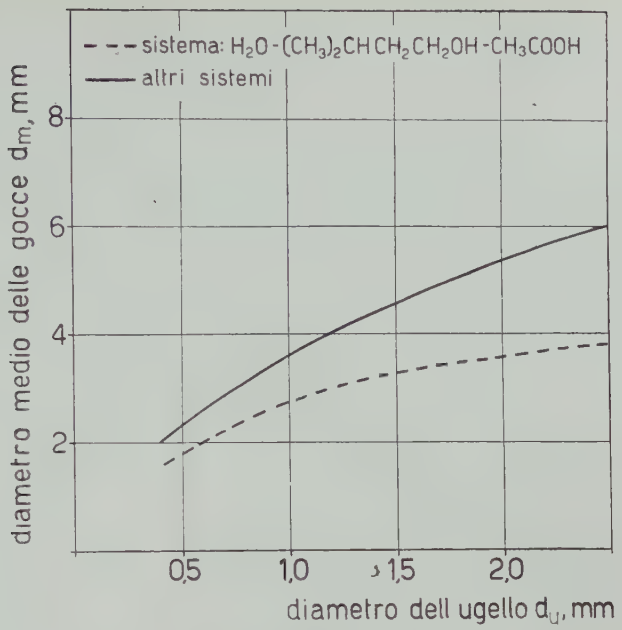

sistema: H_2O-$(CH_3)_2CH\,CH_2\,CH_2OH$-CH_3COOH
altri sistemi
diametro medio delle gocce d_m, mm
8
6
4
2
0,5
1,0
1,5
2,0
diametro dell ugello d_u, mm

Fig. 4.

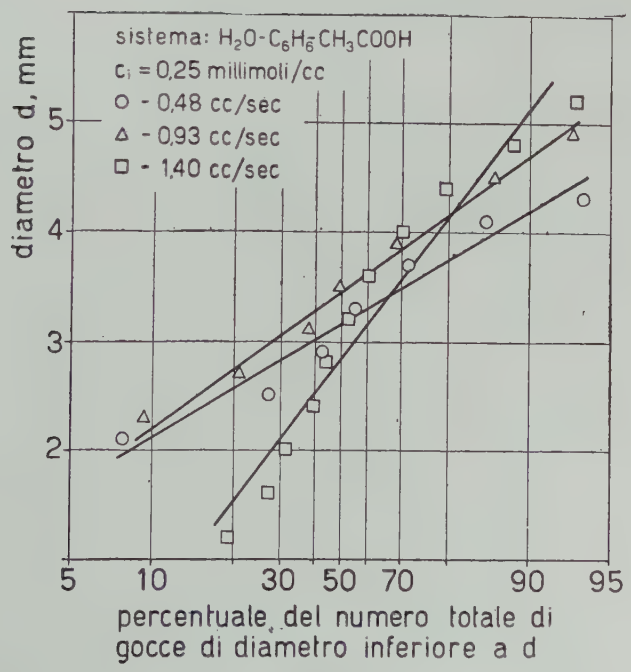

sistema: H_2O-$C_6H_6CH_3COOH$
c_i = 0,25 millimoli/cc
○ - 0,48 cc/sec
△ - 0,93 cc/sec
□ - 1,40 cc/sec
diametro d, mm
5
4
3
2
5
10
30
50
70
90
95
percentuale del numero totale di gocce di diametro inferiore a d

Fig. 5.

curva che coincide con quella trovata da Keith ed Hixson [2] per il sistema: H_2O—$C_6H_5CH_3$.

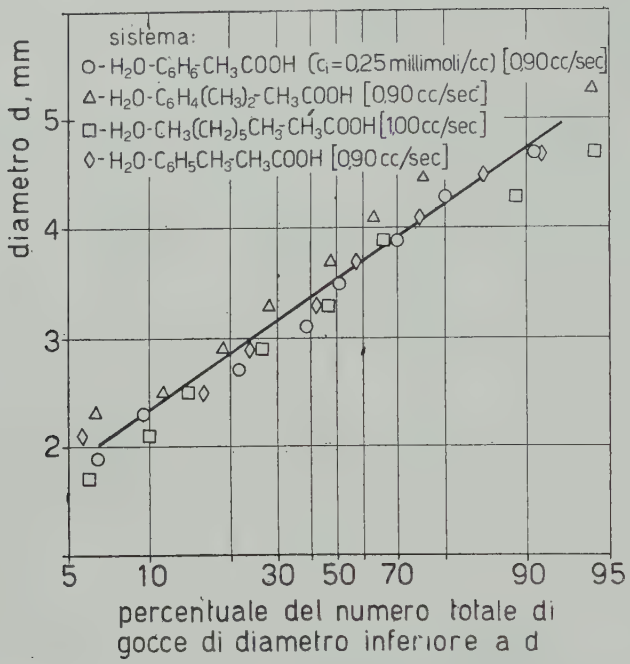


Fig. 6.

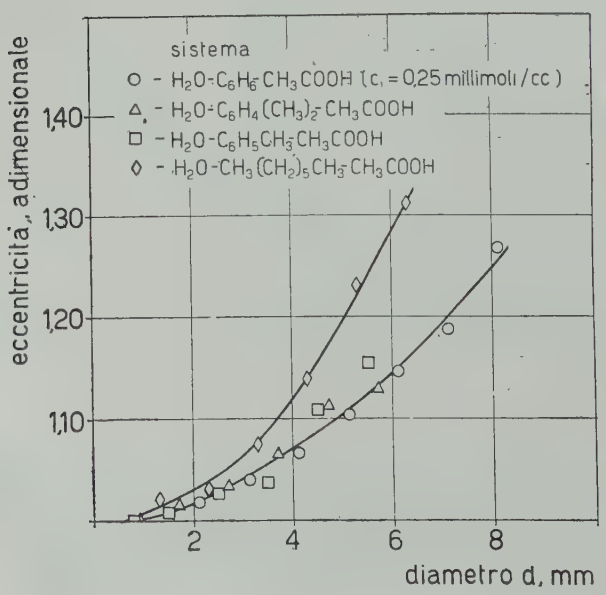


Fig. 7.

Per il sistema con eptano le eccentricità sono invece più alte; ciò è probabilmente da collegarsi alle maggiori velocità di ascesa delle gocce di eptano rispetto alle velocità delle gocce degli altri solventi con i quali si è lavorato.

Nella tabella 2 sono sinteticamente forniti i valori delle velocità di ascesa delle gocce in funzione del loro diametro. Questi valori sono stati ottenuti interpolando ed estrapolando le curve: velocità di ascesa - diametro delle gocce, ricavate in base ai dati raccolti nella sperimentazione appositamente svolta.

TABELLA 2.

Velocità di ascesa, a regime, di gocce singole dei vari solventi adoperati in acqua *).

diametro, / Solventi	2	3	4	5	6	7	8
ortoxilolo	4,9	8,8	12,6	14,0	14,6	14,5	13,2
toluolo	5,9	10,6	13,0	13,6	13,4	12,9	12,6
alcool isoamilico	7,4	9,7	10,3	9,3	9,0	8,9	8,9
normaleptano	8,4	13,4	16,3	16,9	16,3	15,8	15,7
benzolo [7]	7,3	9,1	10,5	11,4	11,8	12,0	12,1

*) Le velocità sono espresse in cm/sec.

Risultati delle esperienze di estrazione.

Nelle figure da 8 a 15, per i vari sistemi con i quali si è sperimentato, le aliquote di acido acetico estratto, calcolate come rapporto tra la quantità di acido acetico estratto e quella che sarebbe stata estratta se il sistema fosse pervenuto all'equilibrio, sono fornite in funzione della portata della soluzione effluita.

Nelle figure 8-9-10 riguardanti il sistema: $H_2O—C_6H_6—CH_3COOH$ ($c_i = 0{,}25$ millimoli/cc), si sono diagrammati i dati sperimentali ottenuti nelle singole prove unitamente alle curve che ne indicano l'andamento; nelle figure

da 11 a 15 sono riportate soltanto queste ultime al fine di poter raccogliere, in un unico diagramma, i risultati ottenuti, con un dato sistema, per tutti

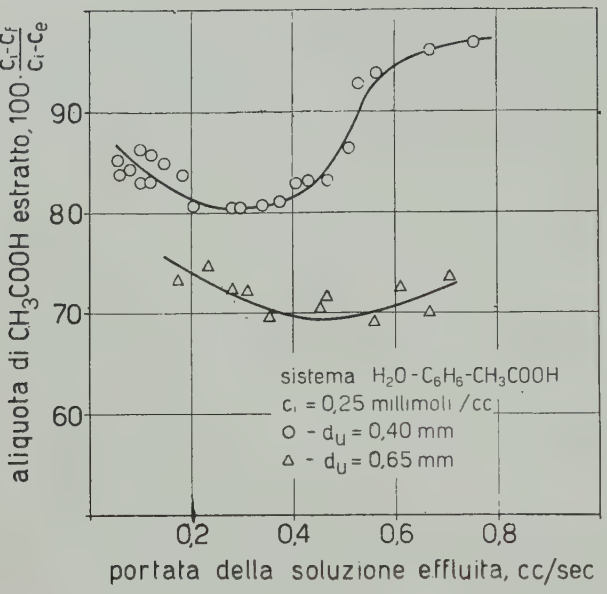


Fig 8.

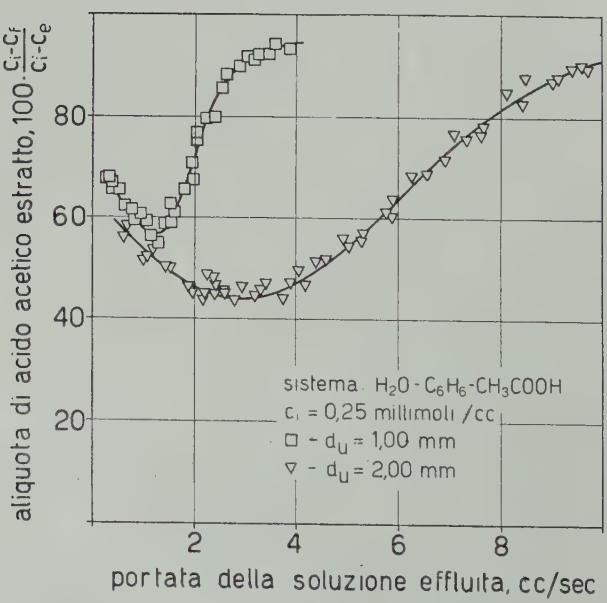


Fig. 9.

gli ugelli. Per ogni sistema, con l'ugello di 1,00 mm si è sperimentato in tutto il campo di portate che può interessare la presente indagine, approssimativamente da 0,3 a 4,0 cc/sec.

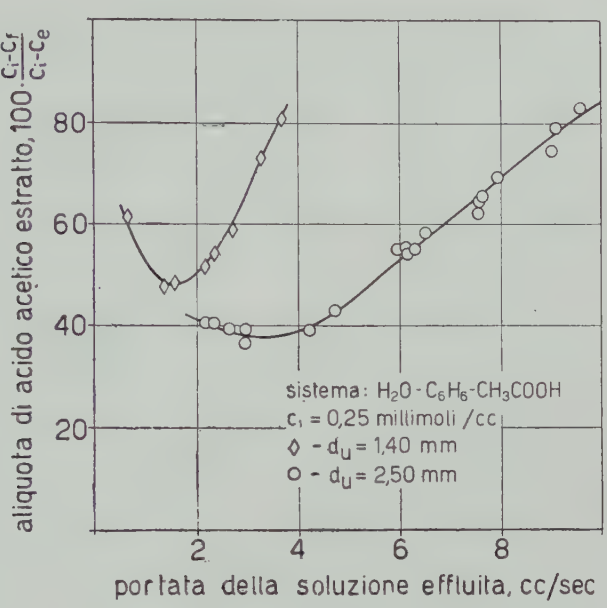


Fig. 10.

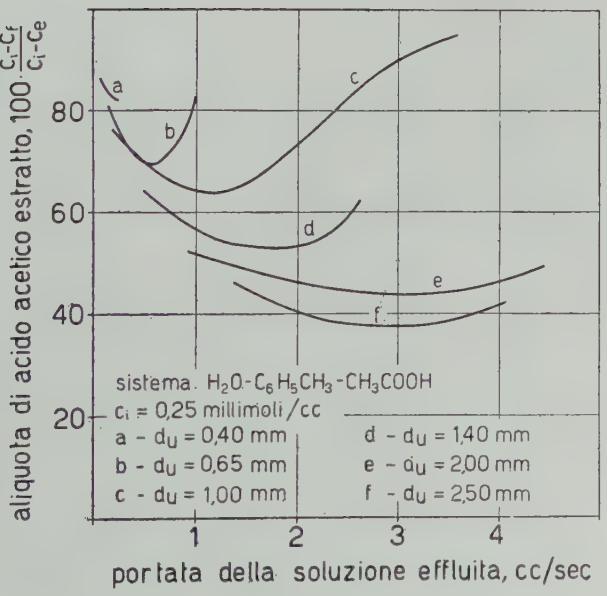


Fig. 11.

Per portate inferiori a 0,3 cc/sec la soluzione è immessa nella colonna con getto cortissimo, quasi goccia a goccia.

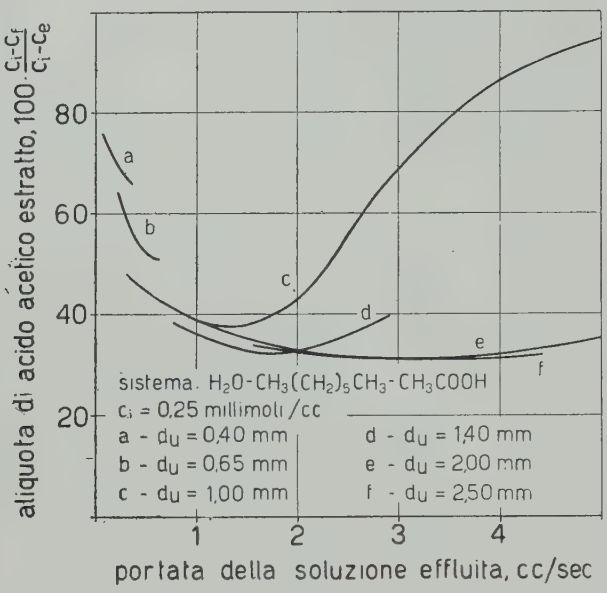


Fig. 12.

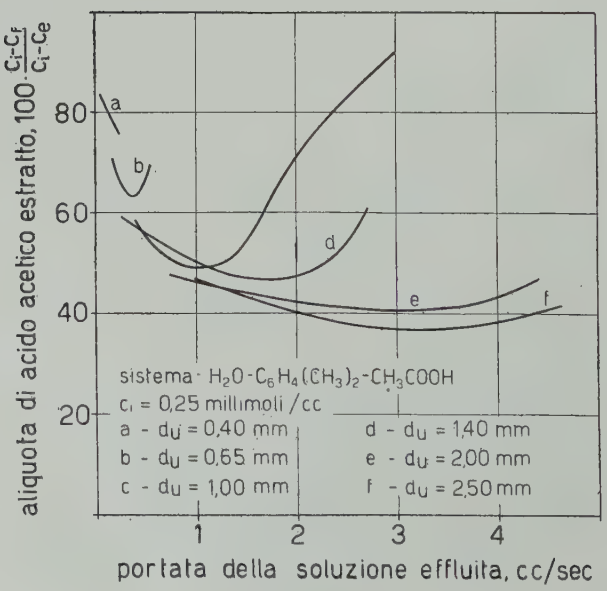


Fig. 13.

Per portate superiori a 4,0 cc/sec la soluzione è immessa nella colonna con uno spruzzo così violento che il liquido disperso non riesce a raccogliersi alla sommità della colonna, e addirittura l'estratto va a disperdersi nel raf-

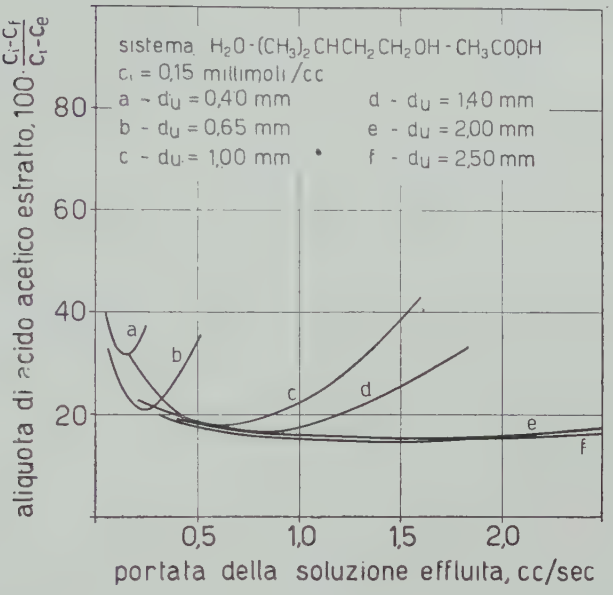


Fig. 14.

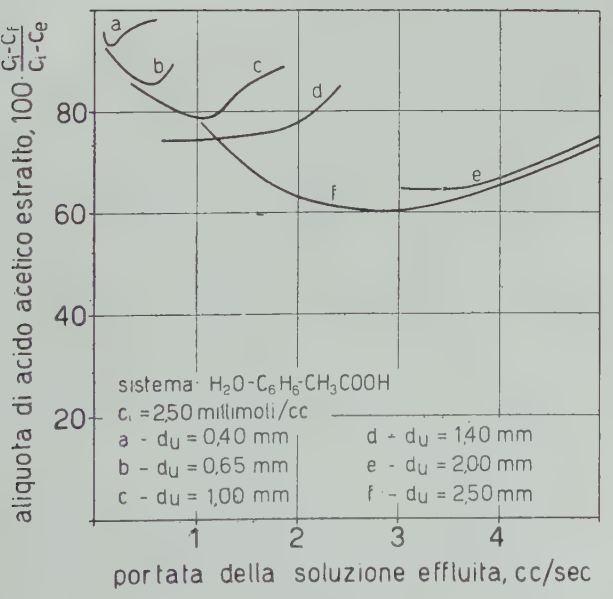


Fig. 15.

finato; in tali condizioni dalla sommità della colonna fuoriescono insieme raffinato ed estratto, cosicchè i dati di estrazione perdono di significato.

La forma delle curve: aliquota di acido acetico estratto - portata della soluzione effluita, è praticamente uguale per i vari sistemi esaminati ed è anche simile a quella riscontrata, con lo stesso ugello, nella precedente indagine relativa al sistema: H_2O—C_6H_6—CH_3COOH [17].

Le aliquote di acido acetico estratto, dapprima si riducono all'aumentare della portata di alimentazione del liquido da disperdere, rimangono costanti per un certo campo di portate ed in seguito cominciano a crescere, prima lentamente, poi rapidamente, poi di nuovo lentamente.

In altra nota [18] le ragioni che possono spiegare questo complesso andamento sono state dettagliatamente esposte.

Va tuttavia notato come, per tutti i sistemi, il brusco aumento delle aliquote di acido acetico estratto si verifichi per portate prossime a quelle per le quali la velocità di immissione del liquido da disperdere comincia ad esercitare un ruolo preminente sulle modalità di dispersione del getto. Ciò potrebbe significare che il modificarsi del meccanismo di dispersione del getto comporti una corrispondente modifica nel meccanismo di scambio del soluto, dal getto stesso e, sopratutto, dalle gocce che da esso si formano.

Purtroppo però i fotogrammi scattati nel campo di portate in cui la curva: aliquota di acido acetico estratto-portata della soluzione effluita, sale rapidamente, non sono molto nitidi; di conseguenza, non è possibile di stabilire se l'aumentata efficienza del processo di estrazione dipenda solamente dall'aumento della velocità iniziale delle gocce nel liquido disperdente od anche da un aumento della superficie specifica di contatto tra l'uno e l'altro liquido per il ridursi del diametro delle gocce.

Come si è detto innanzi, per ogni ugello, nel campo di portate entro il quale è stato possibile di eseguire lo studio fotografico, la superficie specifica di contatto va riducendosi al crescere della portata al di sopra di quella critica; potrebbe darsi però che, dopo aver raggiunto un minimo, essa cominci a crescere di nuovo quando al getto si sostituisce lo spruzzo.

È il caso di rilevare che vi è una discordanza tra i dati di estrazione ricavati con il sistema: H_2O—C_6H_6—CH_3COOH (c_i=0,25 millimoli/cc) e con ugello di 1,00 mm in questa sperimentazione e quelli ricavati nelle precedenti esperienze [17], [18].

Le due curve: aliquota di acido acetico estratto - portata della soluzione effluita, hanno la stessa forma, ma quella ottenuta più recentemente, e riportata nella figura 9 è tutta spostata verso l'alto.

Questa discordanza può dipendere dal fatto che mentre i dati di figura 9 sono stati ottenuti usando una soluzione preparata con benzolo fresco, quelli forniti nelle precedenti note sono stati ottenuti con una soluzione preparata con benzolo di recupero; difatti, riutilizzando il benzolo di recupero, sono stati riprodotti i dati di estrazione precedentemente trovati.

È possibile che, nel passaggio attraverso l'apparecchiatura e nelle successive manipolazioni, le soluzioni di acido acetico in benzolo sciolgano sostanze che, sebbene in piccola concentrazione, possono ridurre in modo rilevante lo scambio del soluto. In questo modo sono stati spiegati i considerevoli scarti tra alcuni dati di estrazione riportati da Sherwood e collaboratori [12] ed altri ottenuti da West e collaboratori [7], a parità di sistema e di condizioni di lavoro.

Le prove di estrazione con ugelli diversi da 1,00 mm, eccezione fatta per quelle eseguite con il sistema: H_2O—C_6H_6—CH_3COOH ($c_i = 0{,}25$ millimoli/cc), sono state ristrette ad un intervallo più piccolo di portate, precisamente a quel campo di portate nel quale era possibile di eseguire con successo lo studio fotografico della dispersione.

Peraltro le curve di estrazione sono simili a quelle ottenute con ugelli di 1,00 mm, come può vedersi nelle figure 8-9-10 per il caso del sistema: H_2O—C_6H_6—CH_3COOH ($c_i = 0{,}25$ millimoli/cc), e nelle figure 11-12-13-14-15 per il caso degli altri sistemi studiati.

ELABORAZIONE DEI RISULTATI SPERIMENTALI.

I dati di scambio sono forniti in termini di coefficienti di diffusività effettiva del soluto all'interno del liquido disperso, calcolati nel modo che qui di seguito si descrive.

Dai fotogrammi scattati in una prova, per un dato sistema e per determinate condizioni di lavoro (diametro dell'ugello e portata di alimentazione), si sono rilevate tutte le gocce che apparivano sullo schermo.

Successivamente queste gocce sono state suddivise in gruppi, ciascuno caratterizzato da una goccia di diametro medio d_i.

A partire da questo diametro e dal numero n_i delle gocce del gruppo i^{mo} si è determinato il volume di tutte le gocce ad esso appartenenti: $n_i V_i$.

D'altra parte, calcolata la lunghezza media del getto come media aritmetica delle lunghezze dei getti rilevati sui vari fotogrammi scattati per la prova in esame, si è desunta l'altezza della colonna effettivamente percorsa dalle gocce; quindi, tenuto conto della velocità di ascesa v_i della goccia rappresentativa del gruppo i^{mo}, si è determinato il corrispondente tempo di contatto ϑ_i.

Si è poi calcolato il valore del rapporto $4\vartheta_i/d_i^2$ caratteristico del gruppo i^{mo} ed il valore medio di tale rapporto $\left(\frac{4\,\vartheta}{d^2}\right)_m$, relativo a tutti i gruppi in cui sono state suddivise le gocce che si originano nella dispersione dei getti, attraverso la:

$$(4) \qquad \left(\frac{4\,\vartheta}{d^2}\right)_m = \frac{4 \sum_{i=1}^{k} n_i V_i \frac{\vartheta_i}{d_i^2}}{\sum_{i=1}^{k} n_i V_i}$$

in cui k è il numero dei gruppi.

In base all'aliquota di acido acetico estratto, si è infine determinato il valore del coefficiente di diffusività effettiva D, attraverso la relazione [20]:

$$(5) \qquad 1 - \frac{c_i - c_f}{c_i - c_e} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^2} e^{-Dj^2\pi^2\left(\frac{4\vartheta}{d^2}\right)_m}$$

in cui j è un numero intero.

A titolo di esempio, nella tabella 3, è riportato lo schema di calcolo del valore di D relativo ad una prova realizzata con il sistema: H_2O—C_nH_6—CH_3COOH ($c_i = 0{,}25$ millimoli/cc) con l'ugello di 2,00 mm e con una portata di 1,90 cc/sec.

Nella tabella 3 è anche riportato il calcolo di un numero di Reynolds medio Re il cui significato sarà considerato più innanzi.

Prima di procedere alla discussione dei risultati di questa elaborazione, è il caso di precisare le ragioni per le quali si è preferito fornire i dati di estrazione in termini di diffusività effettiva, piuttosto che di coefficienti di scambio.

Supponendo verificata la ipotesi che la resistenza al trasporto del soluto nel liquido disperdente è trascurabile, come in seguito sarà precisato, fornire dei coefficienti di scambio significa assumere che la resistenza che ad esso si oppone è concentrata in un film di liquido che circonda la goccia all'interfaccia col liquido disperdente.

Secondo la teoria degli strati limiti il liquido racchiuso da questo film sarebbe completamente miscelato; inoltre, lo spessore del film, e quindi la resistenza che si oppone allo scambio del soluto, si ridurrebbe all'intensificarsi dell'agitazione del liquido nell'interno della goccia.

Al contrario, fornire i dati di scambio sotto forma di coefficienti di diffusività significa ammettere che non è possibile concentrare in uno strato limite tutta la resistenza che si oppone allo scambio del soluto ma che questa è distribuita in tutta la goccia.

Se il liquido all'interno delle gocce fosse stagnante non vi sarebbero dubbi; il secondo dei meccanismi di scambio dovrebbe essere quello che meglio interpreta l'andamento del fenomeno, ed i valori delle diffusività dovrebbero essere proprio quelli delle diffusività molecolari del soluto nel liquido disperso.

La presenza di moti convettivi nelle gocce, provata proprio dal fatto che calcoli svolti assumendo per le diffusività i valori delle diffusività mole-

TABELLA 3.

Esempio di calcolo della diffusività effettiva (D) e del numero di Reynolds (Re). Sistema: H_2O—C_6H_6—CH_3COOH (c_i = 0,25 millimoli/cc); diametro dell'ugello: 2,00 mm; portata della soluzione effluita: 1,90 cc/sec; lunghezza media del getto: 3,3 cm; $\frac{c_i - c_f}{c_i - c_e}$ 0,47.

Gruppo di gocce	Diametri delle gocce appartenenti al gruppo imo d, mm	Diametro della goccia rappresentativa del gruppo imo d_i, mm	Numero di gocce del gruppo imo n_i, adimensionale	Volume totale delle gocce appartenenti al gruppo imo $n_i V_i$, mm³	Velocità della goccia rappresentativa del gruppo imo v_i, cm/sec	Tempo di contatto della goccia rappresentativa del gruppo imo ϑ_i, sec	Numero di Reynolds della goccia rappresentativa del gruppo imo Re_i, adimensionale	$n_i V_i Re_i$, cm³	$\frac{4 n_i V_i \vartheta_i}{d_i^2}$, mm sec
	da a								
1	1,8 — 2,2	2,0	1	4	7,3	1,05	192	1	4
2	2,6 — 3,0	2,8	1	12	8,7	0,89	320	4	5
3	3,0 — 3,4	3.2	2	34	9,4	0,82	395	14	11
4	3,4 3,8	3,6	4	98	10,0	0,77	473	46	23
5	3,8 — 4,2	4,0	7	235	10,5	0,73	551	129	43
6	4,2 — 4,6	4,4	6	268	10,9	0,71	630	169	39
7	4,6 — 5,0	4,8	7	405	11,3	0,68	712	289	48
8	5,0 — 5,4	5,2	12	884	11,5	0,67	785	694	88
9	5,4 5,8	5,6	11	1012	11,7	0,66	860	870	85
10	5,8 — 6,2	6,0	10	1131	11,8	0,65	930	1052	82
11	6,2 — 6,6	6,4	7	961	11,9	0,65	1000	961	61
12	6,6 — 7,0	6,8	3	494	12,0	0,64	1071	529	27
13	7,0 — 7,4	7,2	11	2150	12,0	0,64	1134	2438	106
14	7,4 — 7,8	7,6	3	690	12,1	0,64	1207	832	31
15	7,8 — 8,2	8,0	3	804	12,1	0,64	1271	1022	32
				$\sum_{i=1}^{15} n_i V_i = 9182$				$\sum_{i=1}^{15} n_i V_i Re_i = 9050$	$\sum_{i=1}^{15} \frac{4 n_i V_i \vartheta_i}{d_i^2} = 685$

$$\left(\frac{4\vartheta}{d^2}\right)_m = \frac{\sum_{i=1}^{15} n_i V_i \frac{\vartheta_i}{d_i^2}}{\sum_{i=1}^{15} n_i V_i} = \frac{685}{9182}\ \text{sec/mm}^2 = 7{,}5\ \text{sec/cm}^2;\quad \frac{6}{\pi^2}\sum_{j=1}^{\infty}\frac{1}{j^2}\, e^{-D j^2 \pi^2 \left(\frac{4\vartheta}{d^2}\right)_m} = 1 - \frac{c_i - c_f}{c_i - c_e} = 0{,}53;\ D = 413.10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{sec}$$

$$Re = \frac{\sum_{i=1}^{15} n_i V_i Re_i}{\sum_{i=1}^{15} n_i V_i} = \frac{9050}{9182 \cdot 10^{-3}} = 985$$

colari danno aliquote di soluto estratte inferiori a quelle trovate, pone però il problema di sapere quale dei due meccanismi è il più rispondente e quindi quale dei due coefficienti, di scambio o di diffusività, è il più idoneo ad esprimere la rapidità dei fenomeni in questione.

Al fine di chiarire questo problema va ricordato che i moti convettivi possono essere, per così dire, iniziali o indotti.

I primi si generano all'atto stesso della formazione delle gocce e dipendono dalle velocità iniziali delle frazioni liquide che si distaccano dal getto; i secondi si generano a seguito del movimento delle gocce nella colonna liquida e dipendono dalla entità delle forze di attrito esercitate sulle superficie di contorno.

È improbabile che i moti iniziali ed indotti possono determinare, all'interno delle gocce, delle condizioni di agitazione corrispondenti a quelle per cui sarebbe valida la schematizzazione della teoria dello strato limite.

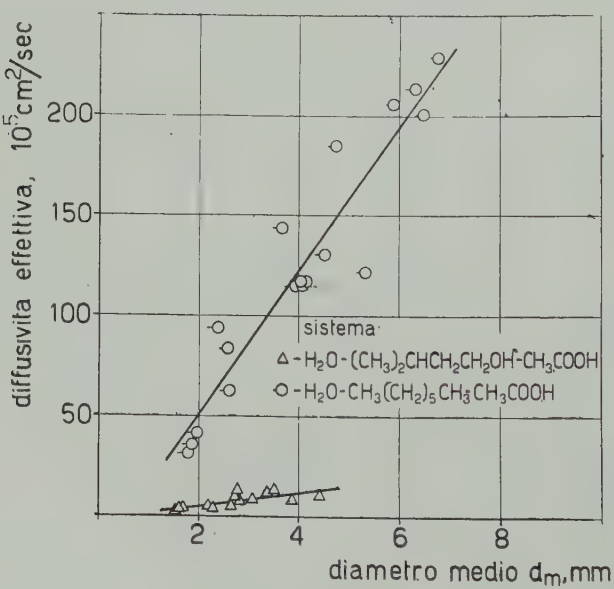


Fig. 16.

Piuttosto è da pensare che, almeno nell'ambito delle condizioni di lavoro entro le quali è stato possibile svolgere l'indagine fotografica, questi moti si combinino determinando nel liquido disperso delle condizioni fluodinamiche tali che il soluto verrebbe scambiato dall'interno delle gocce verso l'esterno per diffusione molecolare in alcune parti e per diffusione molecolare e turbolenta in altre.

Comunque tutta la goccia opporrebbe resistenza allo scambio del soluto e, quindi, la legge che regolerebbe il processo di scambio sarebbe quella del trasporto per diffusione in regime transitorio: un coefficiente di diffusività effettiva caratterizzerebbe allora la rapidità con cui precede lo scambio.

Sulla base di queste considerazioni, i coefficienti di diffusività effettiva, ottenuti per i diversi sistemi e per le diverse condizioni di lavoro, sono stati espressi in funzione di alcuni dei parametri che caratterizzano il processo di estrazione.

Un primo tentativo è stato quello di porre in relazione i valori di D con il diametro medio d_m delle gocce.

I diagrammi delle figure 16-17-18 mostrano come, all'aumentare del diametro medio, il coefficiente di diffusività vada rapidamente aumentando,

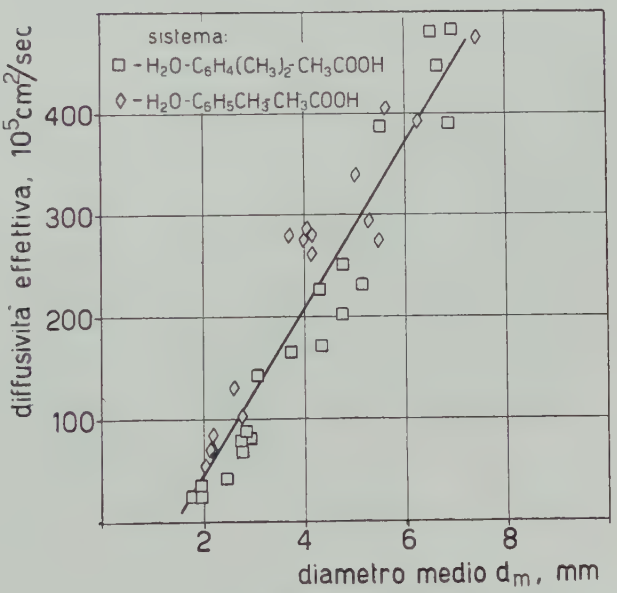


Fig. 17.

come era da attendersi dal fatto che quanto più grosse sono le gocce tanto più difficilmente si smorzano in esse i moti iniziali e tanto più agevolmente insorgono quelli indotti.

Questi diagrammi mostrano però che, per lo stesso diametro, vi è un grande divario tra i valori di D calcolati per un sistema e quelli calcolati per un altro sistema. Ciò significa che altri fattori, oltre il diametro, influenzano i moti convettivi nelle gocce, quali, ad esempio: la densità ρ e la visco-

sità η del liquido disperso. Ad essi vi è ancora da aggiungere la velocità di ascesa, a regime, delle gocce v e la velocità del getto v_g.

Per la goccia rappresentativa del gruppo i^mo combinando ρ, η, d_i, v_i e ρ, η, d_i, v_g si ottengono due numeri di Reynolds: $\mathrm{Re}_i = \frac{\rho d_i v_i}{\eta}$ e $\mathrm{Re}_i^* = \frac{\rho d_i v_g}{\eta}$ che possono essere considerati come indici della intensità dei moti convettivi indotti ed iniziali nella goccia.

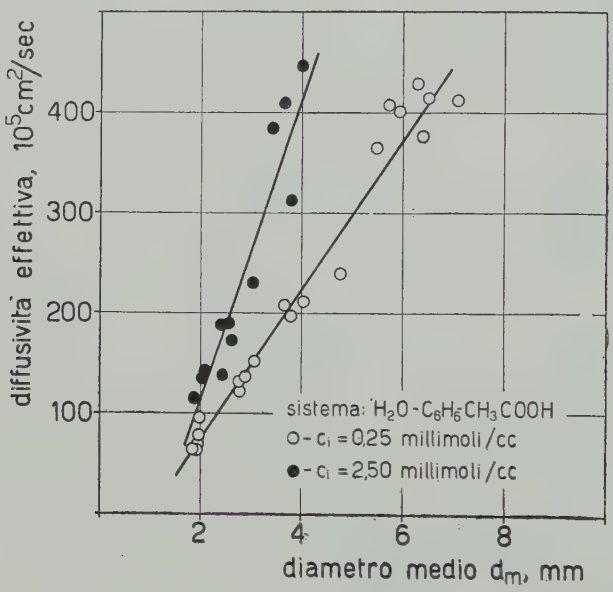


Fig. 18.

Per l'assieme delle gocce che si formano nella dispersione di un getto, il numero di Reynolds che esprime l'intensità dei moti indotti è dato da:

$$\mathrm{Re} = \frac{\sum_{i=1}^{k} n_i V_i \mathrm{Re}_i}{\sum_{i=1}^{k} n_i V_i} \qquad (6)$$

ed è calcolato come indicato nella tabella 3; il numero di Reynolds che esprime l'intensità dei moti iniziali è dato da:

$$(7) \qquad \overset{*}{\mathrm{Re}} = \frac{\sum_{i=1}^{k} n_i \, \mathrm{V}_i \, \overset{*}{\mathrm{Re}}_i}{\sum_{i=1}^{k} n_i \, \mathrm{V}_i}$$

ed è calcolato analogamente ad Re.

Però, mentre i valori di D si allineano in un diagramma logaritmico: D-Re, non è stato possibile di individuare alcuna relazione tra i valori di D e Re*, anche nell'ambito di uno stesso sistema.

Ciò però non sta a significare che i moti iniziali non abbiano peso nel promuovere lo scambio del soluto dall'interno all'esterno delle gocce, ma piuttosto che non è la velocità di ingresso del getto da porsi, tal quale, nel numero di Reynolds atto a caratterizzare la intensità dei moti iniziali, ma una funzione di essa.

Come si vede dalla figura 19, a parità di numero di Reynolds, i valori delle diffusività effettive relative al sistema: H_2O—C_6H_6—CH_3COOH (c_i = = 2,50 millimoli/cc) sono maggiori e quelli relativi al sistema: H_2O—$CH_3(CH_2)_5CH_3$—CH_3COOH sono minori dei dati relativi agli altri quattro sistemi: H_2O—C_6H_6—CH_3COOH (c_i = 0,25 millimoli/cc); H_2O—$C_6H_5CH_3$—CH_3COOH; H_2O—$C_6H_4(CH_3)_2$—CH_3COOH; H_2O—$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$—CH_3COOH.

Per quanto riguarda il sistema: H_2O—$CH_3(CH_2)_5CH_3$—CH_3COOH si è tentato di spiegare i più bassi valori dei coefficienti di diffusività effettiva D mediante i dati di dispersione a disposizione, ma con scarso successo.

Le curve: diametro d - percentuale del numero totale delle gocce di diametro inferiore a d, si confondono con quelle riscontrate per altri sistemi (Fig. 6). Lo stesso accade per le curve: angolo di apertura - portata della soluzione effluita (Fig. 3).

Solo la eccentricità delle gocce è, per il caso del sistema: H_2O—$CH_3(CH_2)_5CH_3$—CH_3COOH, diversa da quella riscontrata per gli altri sistemi (Fig. 7).

Inoltre, resta da spiegare perchè i coefficienti di diffusività D relativi al sistema: H_2O—C_6H_6—CH_3COOH (c_i = 2,50 millimoli/cc) siano, a parità di numero di Reynolds, più elevati di quelli relativi allo stesso sistema con una concentrazione: c_i = 0,25 millimoli/cc.

Anche Sherwood, Evans e Longcor [12] e Garner e Skelland [13] hanno riscontrato analoghi risultati nel corso delle loro esperienze con gocce singole e neanche essi ne hanno potuto dare una sicura spiegazione.

I valori dei coefficienti di diffusività effettiva D, forniti nelle figure da 16 a 19, vanno corretti degli errori derivanti dalle ipotesi implicitamente assunte nella impostazione del procedimento di calcolo a mezzo del quale detti coefficienti sono stati determinati.

Le ipotesi fatte sono le seguenti:

1) il liquido disperso scambia soluto con quello disperdente soltanto quando esso è già disperso in gocce. Nessuno scambio di soluto avviene tra il getto ed il liquido disperdente;

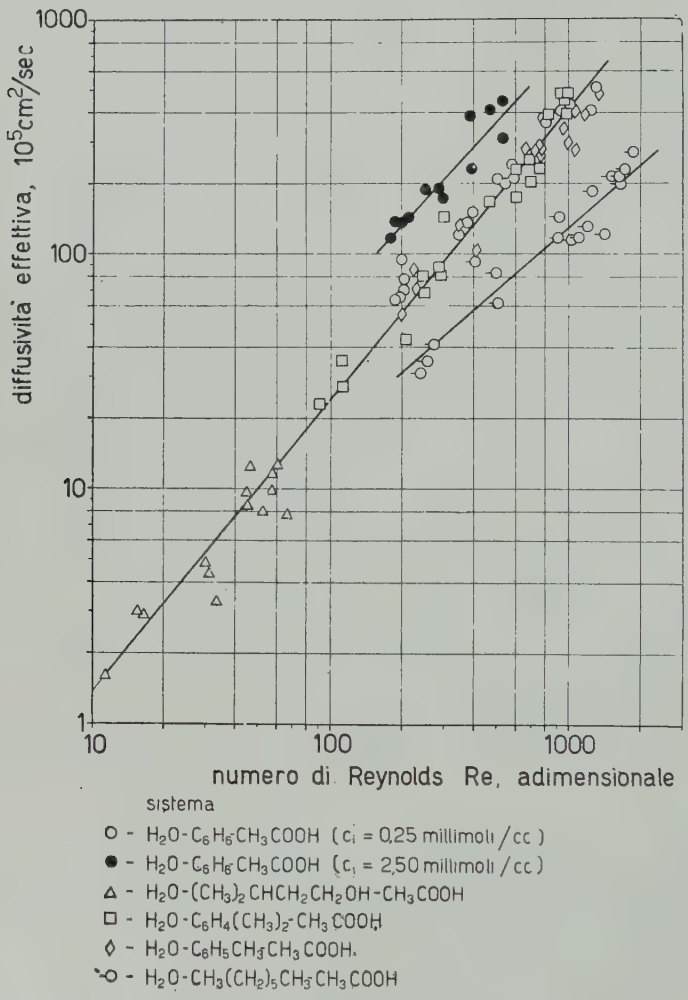


Fig. 19.

2) le gocce ascendono la colonna alle loro velocità di regime e queste velocità sono le stesse di quelle misurate nelle esperienze con gocce singole. Il tratto percorso con velocità maggiori di quelle di regime è trascurabile;

3) le gocce hanno traiettorie rettilinee, verticali;

4) la resistenza allo scambio del soluto nel liquido disperdente è trascurabile;

5) nessuno scambio ha luogo alla sommità della colonna di estrazione, attraverso la superficie di separazione tra il raffinato e l'estratto.

Per valutare il grado di accettabilità della prima delle ipotesi suddette, delle calcolazioni sono state fatte per l'esperienza realizzata col sistema: H_2O—C_6H_6—CH_3COOH ($c_i = 0{,}25$ millimoli/cc) con l'ugello di 2,00 mm ed una portata di 1,90 cc/sec. Per queste condizioni i dati fotografici forniscono una lunghezza del getto uguale a 3,3 cm.

Supponendo che lo scambio dall'interno all'esterno del getto sia regolato dalla diffusività molecolare del soluto nel liquido da disperdere e che nel liquido disperdente la resistenza allo scambio del soluto sia trascurabile, si è calcolata la aliquota di acido acetico estratto dal getto a mezzo di una relazione analoga alla (5), ma valida per il caso di scambio per diffusione in corpi di forma cilindrica.

Successivamente, si è considerata la possibilità che all'interno del getto si stabilisca una certa turbolenza, ripetendo il calcolo per valori della diffusività 2, 3 e 4 volte maggiori di quello della diffusività molecolare.

Nella tabella 4 sono indicate, per le varie diffusività scelte, le aliquote di acido acetico estratto dalle gocce, nonchè i valori dei coefficienti di dif-

TABELLA 4.

Diffusività effettiva D_c, corretta tenendo conto della estrazione dell'acido acetico dal getto. Sistema: H_2O—C_6H_6—CH_3COOH ($c_i = 0{,}25$ millimoli/cc); diametro dell'ugello: 2,00 mm; portata 1,90 cc/sec; lunghezza del getto: 3,3 cm; $\frac{c_i - c_f}{c_i - c_e} = 0{,}47$; $D = 413 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec.

Diffusività dell'acido acetico nel liquido costituente il getto, 10^5 cm²/sec	Aliquota di acido acetico estratto dal getto, $100 \cdot \frac{c_i - c_f'}{c_i - c_e}$	Aliquota di acido acetico estratto dalle gocce, $100 \cdot \frac{c_f' - c_f}{c_f' - c_e}$	Diffusività effettiva corretta D_c, 10^5 cm²/sec
1,9	3,5	45,0	387
3,8	3,9	44,8	383
5,7	4,3	44,6	379
7,6	4,8	44,3	373

fusività effettiva D_e, calcolati in base alle aliquote di acido acetico estratto dalle gocce, corrette per tener conto della estrazione dal getto.

Nessun calcolo è stato possibile di svolgere per stabilire entro quali limiti è valida la seconda ipotesi per quanto riguarda l'effetto delle correnti convettive nel liquido disperdente.

Sono stati invece valutati gli errori derivanti dall'ammissione che le gocce si distacchino dall'ugello alla loro velocità di regime. I valori delle diffusività effettive D, così calcolati, sono al massimo del 7 o dell'8% minori di quelli calcolati supponendo che le gocce si distacchino dalla sommità del getto alla velocità d'ingresso di quest'ultimo nella colonna.

Gli errori introdotti non tenendo conto dei movimenti convettivi nel liquido disperdente e quelli introdotti non tenendo conto che la velocità iniziale delle gocce è maggiore di quella di regime si cumulano, conducendo al calcolo di valori più piccoli di D.

In parte però questi errori possono essere compensati dagli errori derivanti dal considerare, in base alla terza ipotesi, rettilinee e verticali le traiettorie delle gocce.

Di scarso rilievo è l'errore che si commette nella determinazione di D, trascurando, secondo la quarta ipotesi, la resistenza offerta dal liquido disperdente allo scambio del soluto [13].

Rilevante è l'errore che si commette, secondo la quinta ipotesi, trascurando il contributo dato alla estrazione dallo scambio di materia che ha luogo attraverso la superficie di separazione tra l'estratto ed il raffinato raccolto alla sommità della colonna.

L'entità di questo scambio dipende difatti da diversi fattori quali: la estensione e l'agitazione della superficie di separazione su detta, il tempo per cui il raffinato e l'estratto rimangono a contatto, nonchè la concentrazione residua del soluto nel raffinato.

Tutti questi fattori dipendono a loro volta dalle condizioni di esperienza, e cioè dal diametro dell'ugello, dalla portata di alimentazione, dalla frequenza e dal volume delle gocce, dalla densità e dalla viscosità della soluzione, dalla efficienza della estrazione in colonna e dal livello, a cui giunge l'estratto nella parte conica di quest'ultima.

Le migliori condizioni di lavoro si otterrebbero innalzando al massimo questo livello in modo da ridurre al minimo la superficie di scambio tra raffinato ed estratto.

Però non è possibile di operare in questo modo in tutto il campo di portate cui si è inteso di estendere l'indagine. Specialmente con gli ugelli di maggiore diametro, nel campo delle portate in cui si è realizzata l'indagine fotografica, numerose gocce rimangono immerse nell'estratto, attaccate alla superficie della parte conica della colonna; e questo naturalmente falsa i dati di estrazione.

Restringendo adeguatamente il campo delle portate di alimentazione si è tuttavia proceduto alla realizzazione di esperienze con superficie di separazione tra raffinato ed estratto intorno agli 1,5 cm², all'incirca 10 volte più piccole di quelle con le quali erano state realizzate tutte le prove di cui alle figure da 8 a 15.

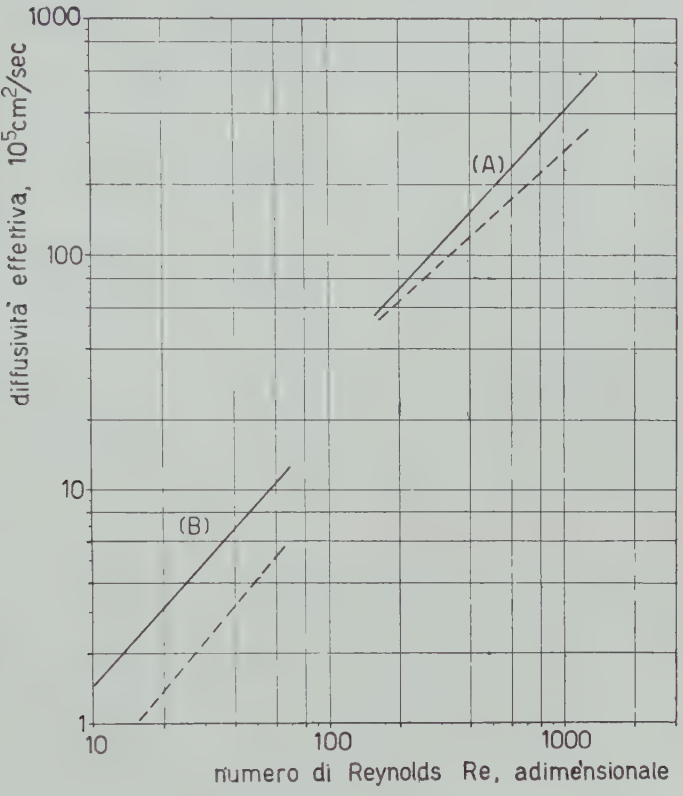


Fig. 20.

Tale indagine, svolta per i sistemi: H_2O—C_6H_6—CH_3COOH (c_i = 0,25 millimoli/cc) e H_2O—$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$— CH_3COOH per i quali si sono riscontrate le più alte e le più basse aliquote di acido acetico estratto, dimo-

stra che la frazione del soluto scambiato attraverso la superficie di separazione tra raffinato ed estratto in testa alla colonna è dell'ordine del 20 % dell'aliquota di acido acetico globalmente estratto.

Ne consegue una notevole variazione dei valori dei coefficienti di diffusività effettiva D, di gran lunga maggiore delle variazioni derivanti dalle approssimazioni connesse con le altre quattro ipotesi innanzi esaminate.

Nella figura 20 è mostrato l'effetto esercitato dallo scambio supplementare in testa alla colonna di estrazione sui valori dei coefficienti di diffusività effettiva D per i sistemi: H_2O—C_6H_6—CH_3COOH ($c_i = 0{,}25$ millimoli/cc) e H_2O—$(CH_3)_2CHCH_2CH_2$ OH—CH_3COOH.

Le quattro rette del diagramma di figura 20 sono state ottenute dai dati di estrazione per i detti sistemi nei due casi di esperienze realizzate con superficie di separazione uguale a 16 cm^2 (linea unita) ed a 1,5 cm^2 (linea a tratti).

Vi è da segnalare che le rette in questione si riferiscono all'assieme dei risultati ottenuti per ciascun sistema e per ciascuna delle due condizioni di lavoro: con piccola ed estesa superficie di separazione tra raffinato ed estratto; per questo le due rette a linea unita non coincidono con la retta riportata in figura 19, rappresentativa degli stessi dati in un diagramma di carattere più generale comprendente anche i dati relativi alle esperienze di estrazione svolte con i sistemi: H_2O—$C_6H_5CH_3$—CH_3COOH e H_2O—$C_6H_4(CH_3)_2$—CH_3COOH.

CONCLUSIONI.

I risultati ottenuti nelle indagini svolte illustrano svariati aspetti della estrazione in sistema: liquido-liquido a mezzo di getti.

Gli ugelli e le portate di alimentazione con cui si è lavorato hanno permesso di ottenere dispersioni molto diverse sia per il diametro, la lunghezza e l'angolo di apertura dei getti, sia per il diametro delle gocce che da essi si formano.

È apparso però che questi fattori, per così dire, appariscenti della dispersione, hanno un peso relativo sui fenomeni di scambio rispetto a quello esercitato dai moti convettivi all'interno delle gocce, siano essi iniziali, e cioè generatisi all'atto stesso della formazione delle gocce, siano essi indotti e cioè dovuti al movimento delle gocce nella colonna liquida.

Questi moti rendono più rapido lo scambio del soluto rispetto a quello che vi sarebbe per diffusione molecolare se il liquido fosse stagnante.

Per portate di alimentazione molto basse, quando le gocce si distaccano a moderata velocità dall'estremità del getto, il movimento nel liquido disperso è dovuta in prevalenza ai moti indotti; per portate medie, agli effetti dei moti indotti vanno ad aggiungersi quelli dei moti iniziali; per portate

elevate, quando al getto va sostituendosi lo spruzzo, il movimento nel liquido disperso è influenzato in modo preponderante dai moti convettivi iniziali.

L'intensificarsi dei moti iniziali si manifesta con un brusco innalzamento delle curve delle aliquote di acido acetico estratto in funzione della portata della soluzione effluita.

Verrebbe così a delinearsi la possibilità di individuare due campi di portate di alimentazione del liquido da disperdere nel liquido disperdente, caratterizzati da due diversi meccanismi di dispersione e di scambio; nel primo (basse e medie portate) la dispersione avviene a mezzo di getti e lo scambio di materia dalle gocce al liquido disperdente dipende dalla intensità dei moti indotti ed iniziali; nel secondo (alte portate) la dispersione avviene con spruzzo e lo scambio è essenzialmente influenzato dai moti iniziali.

Solo nel campo delle basse e medie portate è stato però possibile di isolare gli effetti esercitati sullo scambio dai moti convettivi da quelli dipendenti dagli altri fattori che influenzano il processo (diametri e tempi di contatto delle gocce), e ciò perchè solo in quel campo lo studio fotografico della dispersione ha avuto successo; a portate elevate, il gran numero di gocce presenti nella colonna di estrazione e la violenta agitazione di tutto il sistema facevano sì che i fotogrammi risultassero praticamente illeggibili.

Nel campo delle basse e medie portate lo scambio del soluto tra il liquido disperso e quello disperdente è stato valutato in termini di diffusività effettive, calcolate a mezzo delle formule esprimenti il trasporto per diffusione in sfere.

Le diffusività effettive aumentano al ridursi della viscosità (η) del liquido disperso e crescono al crescere della sua densità (ρ), nonchè del diametro (d) e della velocità di ascesa, a regime della goccia (v); in altri termini, esse aumentano al crescere del numero di Reynolds che caratterizza la intensità dei moti indotti nella goccia.

NOMENCLATURA.

c_e = concentrazione di equilibrio, millimoli/cc
c_f = concentrazione finale, millimoli/cc
c'_f = concentrazione finale all'estremità del getto, millimoli/cc
c_i = concentrazione iniziale, millimoli/cc
D = diffusività effettiva, cm^2/sec
D_c = diffusività effettiva corretta, cm^2/sec
D_m = diffusività molecolare, cm^2/sec
d = diametro della goccia, cm
d_g = diametro del getto, cm
d_i = diametro della goccia rappresentativa del gruppo i^{mo}, cm
d_m = diametro medio, cm
d_u = diametro dell'ugello, cm
k = numero di gruppi di gocce, adimensionale

N = numero totale delle gocce rilevate in una prova, adimensionale

n_i = numero di gocce del gruppo i^{mo}, adimensionale

Re = numero di Reynolds medio caratteristico dei moti indotti, adimensionale

Re_i = numero di Reynolds caratteristico dei moti indotti nella goccia rappresentativa del gruppo i^{mo}, adimensionale

Re* = numero di Reynolds medio caratteristico dei moti iniziali, adimensionale

Re_i^* = numero di Reynolds caratteristico dei moti iniziali nella goccia rappresentativa del gruppo i^{mo}, adimensionale

S = superficie specifica, cm^2/cm^3

V_i = volume della goccia rappresentativa del gruppo i^{mo}, cm^3

v = velocità di ascesa, a regime, della goccia, cm/sec

v_g = velocità del getto, cm/sec

v_i = velocità della goccia rappresentativa del gruppo i^{mo}, cm/sec

x = distanza dall'ugello, cm

δ = valore della perturbazione, cm

δ^* = ampiezza iniziale della perturbazione, cm

η = viscosità del liquido disperso, gr/cm sec

ϑ_i = tempo di contatto della goccia rappresentativa del gruppo i^{mo}, sec

λ = lunghezza d'onda della perturbazione, cm

μ = fattore di amplificazione della perturbazione, sec^{-1}

ρ = densità del liquido disperso, gr/cm^3

Riassunto. — Esperienze di dispersione di getti di liquidi in altro liquido, e di estrazione di un soluto dai liquidi costituenti le gocce formatesi nella dispersione, sono state svolte prendendo in considerazione i seguenti sistemi: acqua-benzolo-acido acetico; acqua-toluolo-acido acetico; acqua-ortoxilolo-acido acetico; acqua-normaleptano-acido acetico; acqua-alcool isoamilico-acido acetico.

In tutte le esperienze si è usato come liquido disperdente acqua; come liquidi da disperdere si sono usati, di volta in volta, soluzioni di acido acetico nei vari solventi organici scelti.

La dispersione è stata ottenuta a mezzo di ugelli aventi diametri di: 0,40 - 0,65 - 1,00 - 1,40 - 2,00 - 2,50 mm e variando la portata di alimentazione in un ampio campo, dall'alimentazione goccia a goccia all'alimentazione a spruzzo.

La colonna di estrazione aveva un diametro interno di 45 mm ed un'altezza utile di 110 mm.

Sono stati studiati i fenomeni di dispersione e di scambio a mezzo di tre distinte sperimentazioni, aventi lo scopo: la prima, di determinare i diametri, la lunghezza e l'angolo di apertura dei getti, nonchè i diametri e le eccentricità delle gocce formatesi nella dispersione; la seconda, di misurare la velocità di ascesa, a regime, di gocce singole in colonne liquide; la terza, di determinare le aliquote di soluto estratto per i diversi sistemi e per le diverse condizioni di lavoro (diametro dell'ugello e portata di alimentazione).

In base a questi dati si è studiato l'effetto esercitato sullo scambio del soluto dalle gocce al liquido disperdente dai moti convettivi iniziali, che si generano all'atto della formazione delle gocce all'estremità dei getti, e dai moti convettivi indotti, che si destano a seguito del movimento delle gocce nella colonna liquida.

L'entità dello scambio dovuto ai moti indotti ed iniziali è stata valutata calcolando le diffusività effettive del soluto nel liquido disperso.

I coefficienti di diffusività effettiva sono stati poi posti in relazione con le proprietà fisiche del liquido disperso (viscosità e densità), nonchè con il diametro e con la velocità di ascesa, a regime, delle gocce.

SUMMARY. — Experiments of dispersion of continuous jets of liquids in a denser liquid have been carried out using as dispersing phase water and as dispersed phase solutions of acetic acid in benzene, toluene, ortoxylene, normalheptan and isoamylalcohol.

The rate of extraction of the acetic acid from the organic phase was measured.

Nozzles of 0.40 - 0.65 - 1.00 - 1.40 - 2.00 and 2.50 mm I.D. were used. The flow rate of the feed solution was varied, ranging from the single drop to the spray injection.

The extraction column was 45 mm I.D. and 110 mm high.

Three investigations were carried out aiming: 1) — to determine diameters and angles of dispersion of liquid jets and diameters and eccentricities of the drops, 2) — to measure the rise velocity of single drops, 3) — to evaluate the fraction of acetic acid extracted with different nozzles and flow rate of feed solution.

The effect of the circulation of the liquid in the drops on the efficiency of the extraction was studied.

Two different kind of convective motion inside the drops were assumed: initial motion arising as soon as the drop is formed at the top of the jets and inducted motion arising while the drop moves up in the dispersing liquid.

The amount of the convective transfer due to the initial and inducted circulation has been evaluated accounting for the effective diffusitiv of the solute in the dispersed phase.

The effective diffusivity coefficients have been correlated to the physical properties (viscosity and density) as well as to the diameter and to the rise velocity of the drops in the dispersing liquid.

BIBLIOGRAFIA.

[1] C. B. HAYWORTH e R. E. TREYBAL. Ind. Eng. Chem., **42**, 1174 (1950).
[2] F. W. KEITH e A. N. HIXSON. Ind. Eng. Chem., **47**, 258 (1955).
[3] R. M. CHRISTIANSEN e A. N. HIXSON. Ind. Eng. Chem., **49**, 1017 (1957).
[4] LORD RAYLEIGH. Math. Soc. Proc., November, 1878.
[5] C. WEBER. Ztschr. f. angew. Math. und Mech., **11**, 136 (1931).
[6] FARMER. Oak Ridge Natl. Laboratories, Unclassified. Rept. 635 (1950).
[7] F. B. WEST, P. A. ROBINSON, A. C. MORGENTHALER, T. R. BECK e D. K. MC GREGOR. Ind. Eng. Chem., **43**, 234 (1951).
[8] W. LICHT e J. B. CONWAY. Ind. Eng. Chem., **42**, 1151 (1950).
[9] F. J. APPEL e J. C. ELGIN. Ind. Eng. Chem., **29**, 451 (1937).
[10] H. J. VOGT e C. J. GEANKOPLIS. Ind. Eng. Chem., **46**, 1763 (1954).
[11] F. H. GARNER, S. R. M. ELLIS e J. W. HILL. A. I. Ch. E. Journal, **1**, 185 (1955).
[12] T. K. SHERWOOD, J. E. EVANS, J. V. A. LONGCOR. Ind. Eng. Chem. **31**, 1144 (1939).
[13] F. H. GARNER e A. H. P. SKELLAND. Ind. Eng. Chem., **46**, 1255 (1954).
[14] F. H. GARNER. Chemie Ing. Techn., **29**, 28 (1957).
[15] F. H. GARNER e A. H. P. SKELLAND. Ind. Eng. Chem., **48**, 51 (1956).
[16] A. E. HANDLOS e T. BARON. A. I. Ch. E. Journal, **3**, 127 (1957).
[17] L. MASSIMILLA e G. VOPICELLI. La Chimica e L'Industria, **41**, 497 (1959).
[18] L. MASSIMILLA e G. VOLPICELLI. Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat. di Napoli, Serie 4, Vol XXVI (1959).
[19] F. B. WEST, A. J. HERMANN, A. T. CHONG e L. E. K. THOMAS. Ind. Eng. Chem., **44**, 625 (1952).
[20] A. B. NEWMAN. Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., **27**, 203 (1931).

Relazione della Commissione giudicatrice del Concorso sul tema "*Ricerche sulle anomalie delle strutture cristalline mediante i raggi X*„ bandito dall'Accademia di Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli.

Al concorso bandito dall'Accademia di Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli col tema « *Ricerche sulle anomalie delle strutture cristalline mediante i raggi X* » è stato presentato un unico lavoro contrassegnato col motto *Finis coronat opus.*

In tale lavoro si descrive una interessante tecnica sperimentale derivata da quella del Berrand che consiste nell'ottenere dei fotogrammi di Laue usando non una fessura circolare (come è l'uso corrente), ma bensì lineare e orientata. In tal modo le eventuali anomalie del reticolo cristallino sono messe in evidenza dalle modificazioni delle immagini riflesse dai piani reticolari.

Cristalli apparentemente perfetti, i quali, usando una fessura circolare, danno dei Laue regolari, manifestano, studiati con questo metodo, una struttura cristallina che può esser definita « a mosaico ».

Dei cristalli, esaminati nel presente lavoro, uno di quarzo ha mostrato, anche col Laue a fenditura lineare, di essere un cristallo perfetto, mentre i cristalli di salgemma presi in esame (che pure colla fessura circolare avevano dato fotogrammi di Laue apparentemente regolari) hanno svelato con questo metodo una insospettata struttura « a mosaico ». Un cristallo di gesso, inizialmente perfetto, si è mutato, in seguito ad opportune sollecitazioni, in un cristallo « a mosaico » subendo modificazioni permanenti.

Nel complesso il lavoro, eseguito con perfetta padronanza della tecnica e con notevole abilità sperimentale, conduce a interessanti risultati che riguardono un campo di studi in cui la fisica confina colla strutturistica.

La Commissione pertanto giudica, unanime, il lavoro ben rispondente al tema e meritevole del premio.

La Commissione: Antonio Carrelli
Giuseppe Imbò
Antonio Scherillo

Sollecitazioni limiti in solidi soggetti a stati di tensione piani.

Nota del dott. **Antonio La Tegola**, *presentata dal socio corr.* **E. Giangreco**

(Adunanza del di 5 novembre 1960)

I. - Il problema che si vuole affrontare in questo studio è quello di saggiare l'estreme risorse di solidi soggetti a stati di tensione piani.

Si tratta, naturalmente, di una ricerca nell'ambito di quelle ipotesi ormai comuni in tema di plasticità e soprattutto di quella del legame σ-ε a bilatera con il secondo lato orizzontale. Si limita la ricerca adottando come relazione di plasticità quella di Hencky e von Mises [1]) e si abbandona nel caso della flessione l'ipotesi classica della conservazione delle sezioni piane.

La teoria, messa a punto dal lato analitico, viene integrata con un procedimento grafico che agevola il calcolo numerico.

II. — È nota la relazione di plasticità che lega le tensioni principali nel punto alla tensione limite σ_0:

$$(1) \qquad (\sigma_\xi - \sigma_\eta)^2 + (\sigma_\xi - \sigma_\zeta)^2 + (\sigma_\eta - \sigma_\zeta)^2 = 2\,\sigma_0^2$$

Nel caso di stati di tensione piani essa si riduce alla:

$$(2) \qquad \sigma_\xi^2 + \sigma_\eta^2 - \sigma_\xi\,\sigma_\eta = \sigma_0^2$$

che in coordinate cartesiane σ_ξ, σ_η rappresenta un'ellisse i cui semidiametri valgono rispettivamente (fig. 1):

$$(2') \qquad a = \sigma_0\sqrt{2} \qquad ; \qquad b = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\,\sigma_0$$

Per semplicità di esposizione passiamo ora a considerare il caso di una lastra sollecitata da un carico p uniformemente ripartito sul lato superiore (fig. 2).

---

[1]) Il procedimento non varia qualora si assumano le relazioni di Beltrami o di Coulomb. — Si veda in proposito lo studio dei proff. Franciosi e Giangreco: *Il calcolo a rottura in presenza di sforzo normale, momento flettente e sforzo di taglio.* « Giornale del Genio Civile », Fasc. 5°, 1954.

In fase di collasso la sezione ove si verificheranno le sollecitazioni limiti è, nel caso che prevalga il momento flettente, quella di mezzeria. Per i punti di tale sezione la relazione di congruenza:

$$\Delta\Delta\, F = 0$$

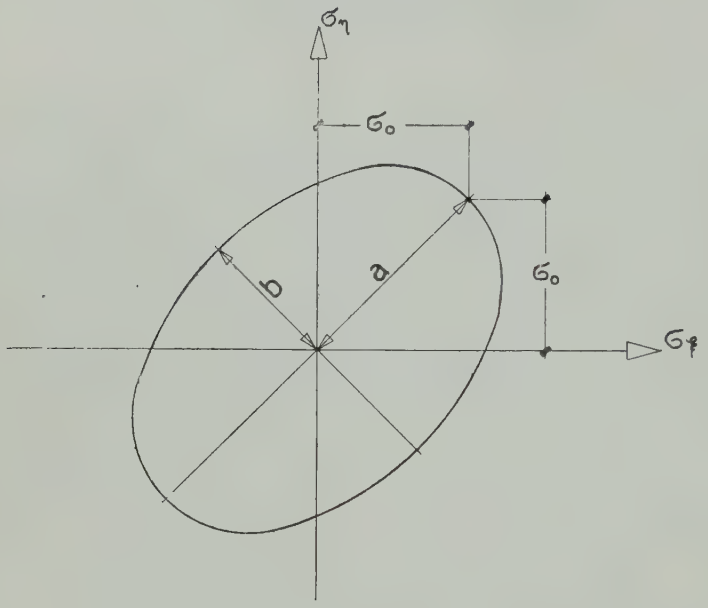


Fig. 1.

non è più valida ed è sostituita dalla (2).

Inoltre le uniche tensioni diverse da zero in tale sezione sono le σ_x e σ_y

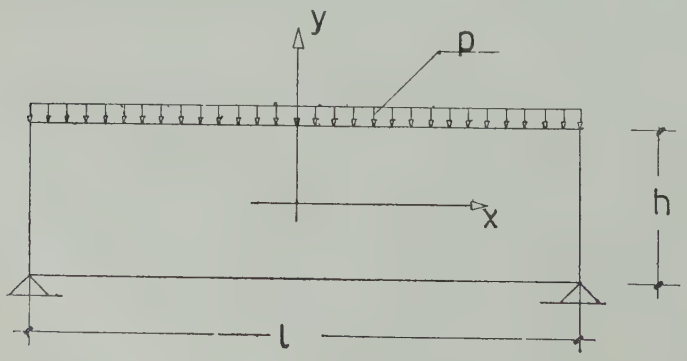


Fig. 2.

che, essendo anche principali, permettono alla (2) di scriversi nella forma equivalente:

$$\sigma_x^2 + \sigma_y^2 - \sigma_x \sigma_y = \sigma_0^2 \quad . \tag{3}$$

La (3) è valida in ogni punto della sezione di mezzeria e cioè per ogni valore dell'ordinata y. Portando σ_0^2 al primo membro e moltiplicando tutto per y, si ottiene la funzione, formalmente valida quanto la (3):

$$y\,(\sigma_x^2 + \sigma_y^2 - \sigma_x \sigma_y - \sigma_0^2) = 0 \tag{4}$$

che nello spazio y, σ_x, σ_y rappresenta un cilindro a base ellittica con asse l'asse delle y.

È evidente che affinchè tutti i punti di tale sezione siano plasticizzati è necessario che appartengano al cilindro rappresentato dalla (4).

Per il caso che stiamo trattando, i punti rappresentativi sul piano $y = -\frac{h}{2}$, essendo ivi $\sigma_y = 0$, sono quelli dell'asse delle σ_x (A_1 e B_1); mentre sul piano $y = \frac{h}{2}$ sono i punti A_2 e B_2 intersezione della retta r di equazioni:

$$\begin{cases} y = \dfrac{h}{2} \\ \sigma_y = -p \end{cases}$$

con il cilindro (fig. 3).

Per i punti a quota intermedia, essendo:

$$-p \leqslant \sigma_y \leqslant 0$$

i punti rappresentativi A e B saranno sempre:

$$A_1 \leqslant A \leqslant A_2 \; ; \; B_1 \leqslant B \leqslant B_2$$

I punti A e B, per lo stesso punto del solido in questione, rappresentano due soluzioni di plasticizzazione; evidentemente fisicamente di esse sarà ammissibile solo una. Per la scelta, seguiamo il seguente ragionamento. Con riferimento alla sezione interamente plasticizzata per sola σ_x, avremo che in ogni punto di ordinata y, sarebbe sempre:

$$A \equiv A_1 \qquad \text{e} \qquad B \equiv B_1 \quad .$$

Per sezioni sollecitate da un momento positivo sappiamo inoltre che per $0 \leqslant y \leqslant \frac{h}{2}$, il punto rappresentativo è solo B_1 ($\sigma_x = -\sigma_0$) e per

$-\frac{h}{2} \leqslant y \leqslant 0$, il punto rappresentativo è solo A_1 ($\sigma_x = \sigma_0$); il che ci autorizza ad affermare che la curva A è valida dalla parte delle fibre tese e quella B dalla parte delle compresse.

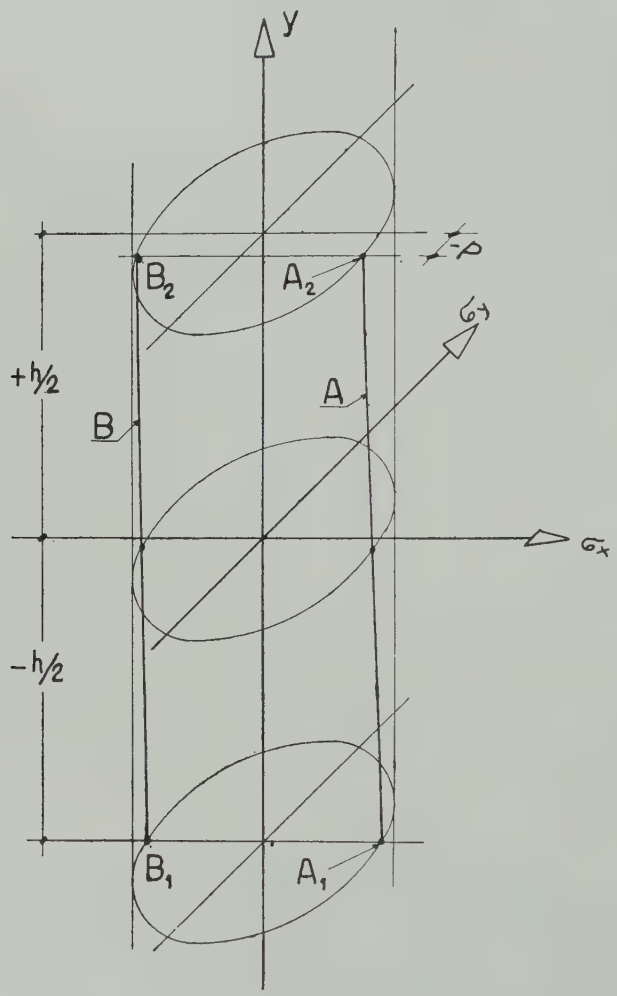


Fig. 3.

Tenute presenti queste considerazioni, nel caso in esame, qualora fosse nota la distribuzione delle σ_y in funzione di y, potremmo conoscere punto per punto i valori delle corrispondenti σ_x ed in definitiva il valore del momento limite.

Supponiamo che, per semplicità, σ_y vari linearmente dal valore $-p$ a zero. In tal caso, il piano passante per i punti A_1, B_1, A_2, B_2 intersecherà il cilindro secondo una curva ellittica la cui proiezione sul piano $\sigma_y = 0$, anch'essa una ellisse, rappresenta la funzione $\sigma_x = \sigma_x(y)$; (fig. 4).

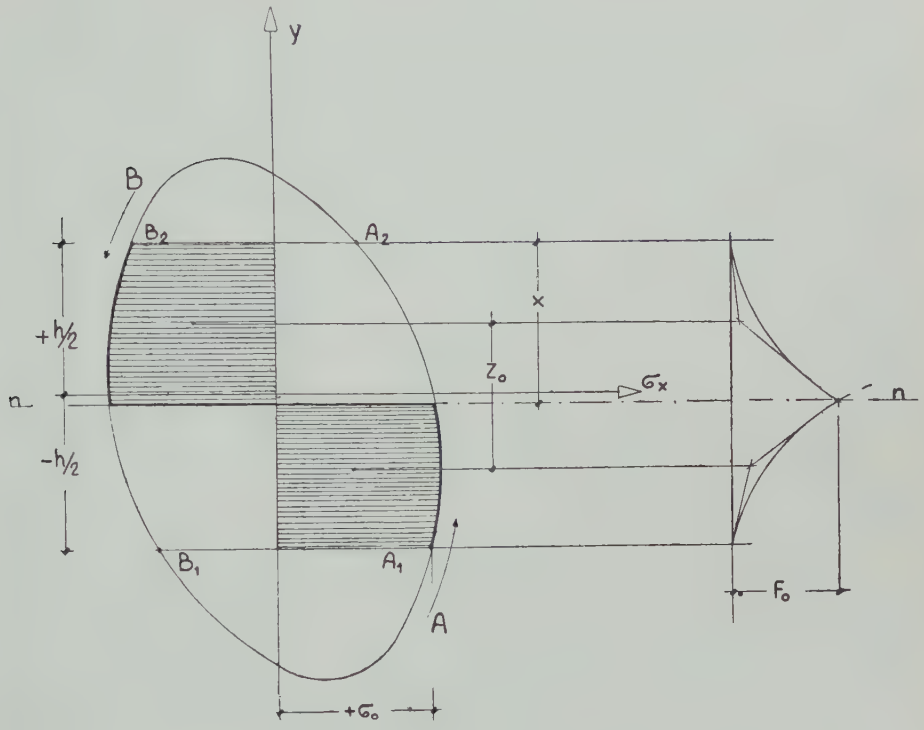


Fig. 4.

Dalla condizione:

$$(5) \qquad b\int_{-\frac{h}{2}}^{\left(\frac{h}{2}-x\right)} \sigma_x\, dy = b\int_{\left(\frac{h}{2}-x\right)}^{\frac{h}{2}} \sigma_x\, dy = F_0 \ ,$$

ove il primo integrale si riferisce al ramo di curva A ed il secondo al ramo di curva B, si ricava il valore di x, cioè la retta n-n, e quindi il valore del momento limite M_0:

$$(6) \qquad M_0 = F_0 \cdot z_0 = b\int_{-\frac{h}{2}}^{\left(\frac{h}{2}-x\right)} \sigma_x^{(A)}\, y\, dy + b\int_{\left(\frac{h}{2}-x\right)}^{\frac{h}{2}} \sigma_x^{(B)}\, y\, dy \ .$$

Lo stesso procedimento è valido quando si assuma una distribuzione delle σ_y diversa dalla lineare.

In ogni caso il momento limite sarà una funzione:

$$M_0 = M_0(\sigma_0,\ b,\ h,\ \sigma_y\ (y)) \ .$$

Tuttavia nel caso reale la funzione $\sigma_y(y)$ è incognita, conoscendo di essa solo alcuni punti di passaggio, definiti dalle condizioni ai limiti.

Per la sua determinazione si può seguire il seguente procedimento.

Si può assumere per la σ_y una funzione contenente dei coefficienti incogniti e che soddisfi alle condizioni ai limiti. Indicando con A_i il generico coefficiente incognito si avrà in definitiva $M_0 = M_0(A_i)$. La condizione che M_0 sia in grado di estremo ci porgerà le relazioni:

$$\frac{\partial M_0}{\partial A_i} = 0 \tag{7}$$

che ci permetteranno di determinare gli incogniti A_i.

Il procedimento analitico, tuttavia si presenta molto laborioso per quanto concerne il calcolo della (5) e della (6), dovendo affrontare la soluzione di integrali del tipo ellittico [2]).

Si può ovviare a tale inconveniente se si adotta il procedimento di integrazione grafica. In tal caso, però, è necessario a priori fissare la funzione $\sigma_y(y)$, il che tuttavia non resta molto difficile se si procede per tentativi sino a che non si ha che M_0 è massimo [3]).

Il procedimento che si è voluto seguire si può applicare anche nel caso di sezioni soggette a flessione e taglio qualora si volesse abbandonare l'ipotesi di distribuzione delle σ_x del tipo a doppio trapezio.

In quest'ultimo caso la (2) può scriversi nella forma:

$$\sigma_x^2 + 3\,\tau^2_{xy} = \sigma^2_0 \tag{8}$$

che nel piano σ_x, τ_{xy} rappresenta anche questa volta un'ellisse i cui semidiametri valgono:

$$a = \sigma_0 \quad ; \quad b = \frac{\sigma_0}{\sqrt{3}} \tag{8'}$$

---

[2]) Infatti le curve A e B sono date rispettivamente da:

$$\sigma_x^{(A)}(y) = \frac{\sigma\ (y)}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{4\sigma_0^2 - 3\sigma_y^2\ (y)}$$
$$\sigma_x^{(B)}(y) = \frac{\sigma_y\ (y)}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{4\sigma_0^2 - 3\sigma_y^2\ (y)} \tag{9}$$

[3]) La costruzione delle curve A e B è perseguibile punto per punto tramite le (9).

La funzione da assumere incognita è questa volta $\tau_{xy} = \tau_{xy}(y)$, che potrà assumersi simmetrica rispetto ad y e tale da soddisfare alla condizione:

$$\int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \tau_{xy}\,(y)\; dy = \mathrm{T}\ . \tag{10}$$

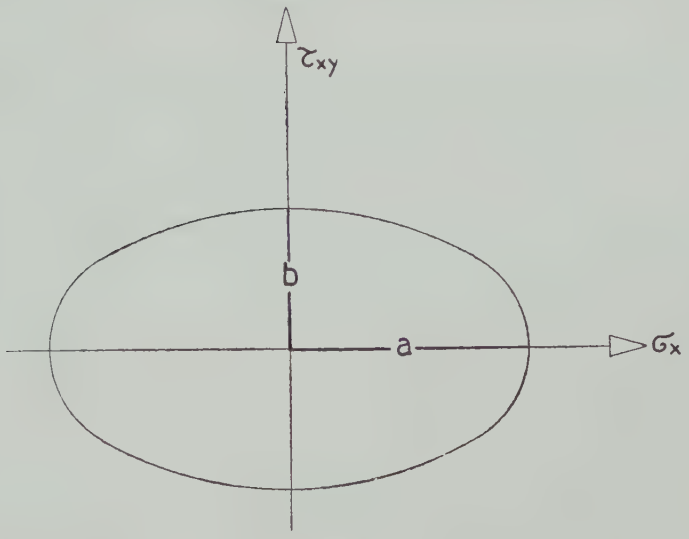


Fig. 5.

Per semplicità si potrà porre:

$$\tau_{xy} = \tau_1 + \tau_2$$

con:

$$\tau_1 = \frac{6\ \mathrm{T}}{b\ h^2}\left(\frac{h^2}{4} - y^2\right) \quad ; \quad \tau_2 = \mathrm{A}_0 + \mathrm{A}_1\, y^2 + \mathrm{A}_2\, y^4 + \mathrm{A}_3\, y^6\ .$$

I coefficienti A_0, A_1, A_2, A_3 si possono determinare con le condizioni:

$$\begin{cases} \displaystyle\int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \tau_2\, dy = 0 \\ (\tau_1 + \tau_2)_{y=0} = \dfrac{\sigma_0}{\sqrt{3}} \\ \dfrac{\partial\, \mathrm{M}_0}{\partial\, \mathrm{A}_i} = 0 \end{cases}$$

Il calcolo anche questa volta può condursi per via grafica.

Nelle figg. 6, 7 è riportato il procedimento grafico per la determinazione di

M_0 per la sezione di mezzeria della lastra sollecitata da un carico $p = 0{,}5\ \sigma_0$.

Nel caso di variazione lineare della σ_y

$$\sigma_y = -\ 0{,}5\ \sigma_0 \left(\frac{1}{2} + \frac{y}{h}\right)$$

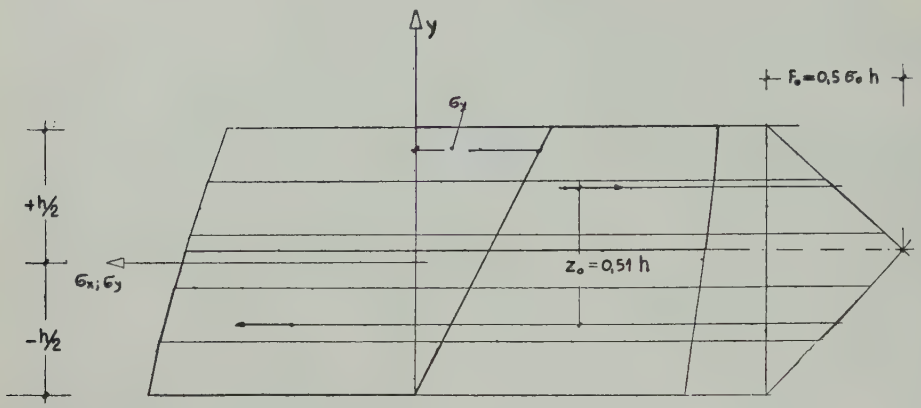


Fig. 6.

si è trovato:

$$M_0 = 0{,}255\ \sigma_0\ h^2;$$

nel caso di variazione sinusoidale:

$$\sigma_y = -\ 0{,}5\ \frac{\sigma_0}{h} \left(\frac{h}{2} + y + \frac{h}{2\,\pi}\ \text{sen}\ \frac{2\,\pi\,y}{h}\right)$$

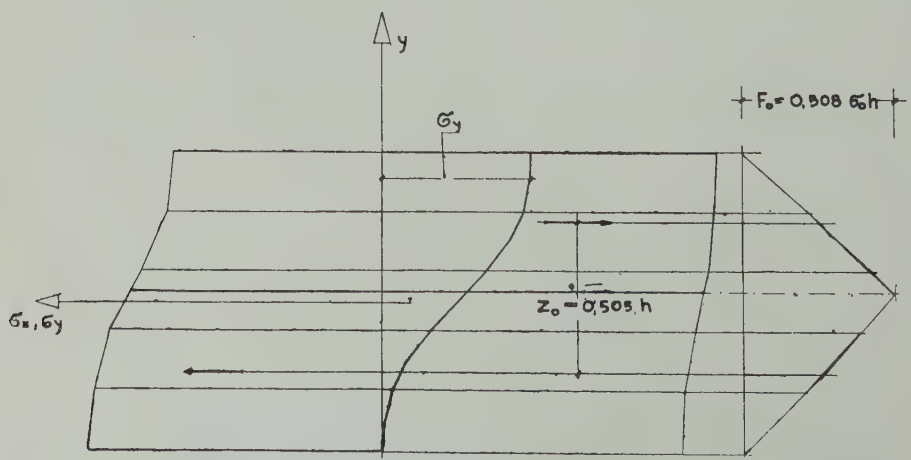


Fig. 7.

si è trovato:

$$M_0 = 0{,}2565\ \sigma\ h^2 \cdot$$

La teoria di cui alla nota [1]) fornisce per M_0 il valore $M_0 = 0{,}25\ \sigma_0\ h^2$.

Napoli, Istituto di Costruzioni in Legno, Ferro e Cemento Armato, Ottobre 1960.

RIASSUNTO. — Si espone un procedimento di calcolo per determinare le sollecitazioni limiti in solidi soggetti a stati di tensione piani. Il procedimento, messo a punto dal lato analitico, è condotto anche per via grafica, agevolando notevolmente il calcolo numerico. Si correda lo studio di esempi numerici.

SUMMARY. — We explain the way to proceed in a calculus apt to determine the limit pressures with regard to solids subjected to plane states of stress. Such proceeding, resolved analytically, is explained also graphically, considerably helping the numerical calculus. The present work is furnished with numerical examples.

Sulla focalizzazione spaziale del microtrone.

Nota dei proff. **Flavio Porreca** *e* **Luigi Salvadori,**
presentata dal socio **Antonio Carrelli**

(Adunanza del dì 5 novembre 1960)

Introduzione.

È ben noto il principio di funzionamento del microtrone [1]) e la sua pratica realizzazione [2]), diffusasi in pochi anni ed affermatasi per la relativa semplicità con cui è possibile accelerare elettroni fino a qualche decina di MeV.

In esso viene impiegata una cavità cilindrica a radiofrequenza, di frequenza fissa, per l'accelerazione delle particelle, ed un campo magnetico $\vec{H}_o$ costante ed uniforme, che consente alle particelle uscenti dalla cavità di rientrarvi, compiendo un'orbita sensibilmente circolare, onde essere nuovamente accelerate.

Ma è anche noto come l'interesse concreto del microtrone quale acceleratore di elettroni sia limitato dall'assenza di dispositivi focalizzanti, di dispositivi, cioè, atti ad assicurare che le orbite l dei movimenti *inizialmente prossimi* ad uno prefissato σ^*, si mantengano durante tutto il moto prossime all'orbita l^* di quest'ultimo. Ciò comporta una continua diminuzione del numero di elettroni che subiscono i periodici processi d'accelerazione, ovvero che, a lungo andare, diventi relativamente bassa l'intensità del fascio di elettroni accelerati.

In questa Nota viene posto appunto il problema della focalizzazione (spaziale) del microtrone e vengono indicate alcune modifiche sperimentali per una sua soddisfacente soluzione.

Precisamente nel § 1, dovuto a Flavio Porreca, una volta chiarita la precisa natura del problema di focalizzazione e compiuta la determinazione del campo elettromagnetico della cavità, vengono indicate alcune modifiche sperimentali tendenti essenzialmente a schermare la cavità medesima, in ma-

---

[1]) V. Veksler. Journal Phys., U.R.S.S., 9, 153 (1945).

[2]) P. A. Redhead, H. Le Caine, W. J. Henderson. Can. Journ. Res. A. 28, 73 (1950).
C. Henderson, F. F. Heymann, R. E. Jennings. Proc. Phys. Soc. B., 66, 654 (1953).
H. F. Kaiser. Journ. Franklin Institut, 257, 89 (1954).
A. Carrelli e F. Porreca. Nuovo Cimento, 6, 729 (1957).
D. Aitken e R. E. Jennings. Nature, 181, 1726 (1958).

niera che gli elettroni, limitatamente agli intervalli di tempo in cui transitano in essa, non risentano di alcuna azione da parte del campo $\vec{H}_o$.

Scopo ulteriore di questo § 1 è poi mostrare come, sotto la condizione della *stabilità di fase*, la determinazione della posizione e della velocità di ogni elettrone P, nell'ambito della cavità, risulta sensibilmente equivalente (salvo però prescindere dalla coordinata z misurata secondo l'asse della cavità e assumere come coincidenti gli istanti consecutivi in cui effettivamente nel problema originario P esce ed entra nella cavità) a quella di un elettrone libero di muoversi in una cavità indefinita, sede del campo elettromagnetico, definito con vettori $\vec{E}(P, t)$, $\vec{H}(P, t)$ dati da

$$\vec{E} = \text{cost} \qquad H = \frac{\omega}{2c} \vec{E} \wedge (P - 0) ,$$

avendo $\vec{E}$ la direzione di z ed essendo ω una costante positiva, c la velocità della luce nel vuoto ed O un punto z.

Con ciò la questione della focalizzazione si riduce sotto il riguardo analitico ad esaminare la stabilità nel senso di A. Liapounoff [3]), dei moti rettilinei di P sull'asse z, rispetto alla distanza di P da z. Questo esame viene compiuto nel § 2, dovuto a Luigi Salvadori.

In dipendenza della legge di forza, nonchè dell'espressione *relativistica* della massa degli elettroni, la questione da trattare si traduce in un problema non lineare ed il procedimento escogitato per la sua risoluzione (non richiedendo la ricerca delle soluzioni delle equazioni differenziali dei movimenti perturbati) è del tipo di quelli che il Liapounoff [4]) raggruppa nel cosiddetto *2° metodo*. La conclusione è che i sopradetti moti sono effettivamente stabili rispetto alla distanza di P da z.

Nello stesso § 2 viene altresì dimostrato che i moti in esame si presentano anche stabili rispetto al componente della velocità normale a z. Ciò significa che il fascio di elettroni iniettati nel microtrone nella direzione di z, si conserva *stabilmente collimato* in tale direzione, caratteristica questa tra le più pregiate di una buona macchina acceleratrice.

§ 1 — Il problema della focalizzazione nel microtrone.

1) - Supponiamo nel « gap » della cavità risuonante a simmetria cilindrica di asse z, alimentata mediante una linea a radiofrequenza (R.F.) proveniente dal generatore dell'energia elettromagnetica (e.m.), un potenziale

---

[3]) A. Liapounoff, *Problème général de la stabilité du mouvement*. Princeton University Press, 1949, Cap. I, n. 1.

[4]) Cfr. loc. cit. in [3]), Cap. I, n. 5.

alternato ΔV di frequenza $f = \frac{\omega}{2\pi}$. Per l'intenso campo e.m. in cavità, gli elettroni possono essere estratti a freddo ed accelerati nel vuoto ($10^{-4} \backsim 10^{-5}$ mm. Hg) lungo la direzione z.

In pratica è comodo far funzionare da iniettore di elettroni il bordo tagliente di un sottilissimo anello metallico fissato opportunamente entro la cavità, in modo da realizzare le condizioni sperimentali di emissione a freddo degli elettroni.

Dato il piccolo lavoro da compiere per estrarre nel vuoto gli elettroni dai metalli (pochi e.v.), elettroni praticamente partenti dalla quiete vengono emessi lungo la tangente alle linee di forza del campo elettrico nel punto dove si trova il bordo tagliente dell'anello, e un campo magnetico uniforme $\vec{H}_o$ normale a z incurva la traiettoria su orbite circolari di periodo $T = \frac{2\pi mc}{H_0 e}$ dove $m = \frac{\overline{m}}{\sqrt{1 - \beta^2}}$ è la massa relativistica dell'elettrone, $\beta = \frac{v}{c}$, e v la sua velocità.

Se T è un multiplo intero del periodo della R.F. che alimenta la cavità, l'elettrone ritorna lungo un'orbita circolare nella cavità, trovando la corretta fase del campo e.m. per subire una seconda accelerazione, stabilendosi così una condizione di risonanza tra la fase del campo e.m. in cavità e l'istante di transito dell'elettrone.

Evidentemente solo elettroni iniettati la prima volta con una determinata energia $W_R = e.\Delta V_R$ (in una particolare fase) godono di questa proprietà (elettroni risonanti). È da domandarsi se elettroni uscenti dalla cavità in direzioni di poco inclinate, rispetto all'asse z, e con energia di poco diversa da W_R, possono anch'essi essere ulteriormente accelerati.

È noto che lo studio delle proprietà focalizzanti di una macchina acceleratrice può dividersi in due parti: 1) focalizzazione di fase; 2) focalizzazione spaziale. Nel caso del Microtrone il punto 1) pone il quesito di sapere se elettroni iniettati dalla cavità sull'orbita di equilibrio in istanti diversi, dotati di energia di poco diversa da quella W_R dell'elettrone di risonanza, vengono, o non, perduti nei successivi processi di accelerazione.

Il quesito proposto col punto 2) pone il problema di stabilire se elettroni iniettati dalla cavità con la corretta fase, su orbite di poco spostate dall'orbita di equilibrio, vengono, o non, perduti nei successivi processi di accelerazione.

Già V. Veksler [5]), nello studio che gettò le basi teoriche sul microtrone faceva prevedere l'esistenza di una focalizzazione di fase in istanti successivi al valore di picco del campo e.m., quando cioè ΔV decresce nel tempo.

---

[5]) Cfr. loc. cit. in [1]).

Successivamente diversi A. hanno indagato con successo sull'esistenza e sui limiti della focalizzazione di fase, giungendo alla conclusione dell'effettiva esistenza di un intervallo di fase del campo e.m. entro cui gli elettroni vengono stabilmente accelerati [6]).

Nessuno ha indagato sull'esistenza e sui limiti della focalizzazione spaziale.

Tuttavia è da prevedere che piccolissime forze focalizzanti possano essere abbastanza sufficienti ad evitare perdite nel « beam » di elettroni. La realizzazione della macchina e la prova sperimentale della buona intensità del « beam » sulle orbite più elevate ne danno la prova « a posteriori ».

A tal proposito è da notare che la lunghezza totale del percorso delle orbite in un microtrone è molto inferiore a quella necessaria per ottenere la stessa energia con altri acceleratori di elettroni, in cui l'incremento di energia per orbita è al più di qualche 10^8 e.V. Infatti nel microtrone realizzato all'University College London gli elettroni già sulla prima orbita hanno una energia cinetica di 0,5 MeV, e tale è l'incremento di energia per orbita; in quello costruito presso l'Istituto di Fisica Sperimentale della Università di Napoli l'energia sulla prima orbita e l'incremento di energia per orbita è di circa 0,25 MeV.

Gli Autori costruttori del microtrone hanno solo osservato che una forzata limitazione alla sezione delle orbite di equilibro è imposta dal foro della cavità attraverso il quale transitano gli elettroni. Tuttavia dall'analisi dei valori sperimentali dell'intensità media del fascetto di elettroni, riportati in lavori precedenti da molti Autori, risulta che indubbiamente l'intensità non può dirsi che si mantiene costante col crescere del numero delle orbite. Per comodità, a riprova di questa nostra osservazione, abbiamo riportato una tabella sintetica che mostra i valori del fattore di riduzione I_n/I_2 dell'intensità dell'orbita n^{esima} di energia più elevata, rispetto a quella misurata sulla seconda, per i vari tipi di microtrone realizzati (tab. 1). La riduzione dell'intensità è notevole, tuttavia si può anche osservare che quanto più elevato è l'incremento di energia per orbita, minore risulta la riduzione dell'intensità. Quindi dobbiamo ammettere che l'attuale realizzazione del microtrone è capace di mantenere in orbita solo una parte degli elettroni accelerati lungo la seconda orbita e questo fatto rende inattuale la possibilità di ottenere col microtrone fascetti di elettroni di notevole energia ed intensità.

Questa constatazione mostra chiaramente il notevole interesse che si ha nel realizzare condizioni sperimentali atte a generare una specifica sufficiente focalizzazione spaziale nel microtrone, che ha già degl'indiscussi intrinseci vantaggi.

Ora, nel tentativo di migliorare la costanza dell'intensità del « beam »,

---

[6]) C. Henderson, F. F. Heymann e R. E. Jennings, Proc. Phys. Soc. B., LXVI, p. 41 (1953).

TABELLA 1.

Tipo di microtone	N. orbite	I_{n/I_2}	
0,128 Mev/orbita	5	1/100	H. F. Kaiser e W. Mayes
0,255 Mev/orbita	10	1/100	Rev. Sc. Instr. 26.565 (1955)
0,255 Mev/orbita	9	1/30	H. F. Kaiser[2)]
0,255 Mev/orbita	9	1/8	A. Carrelli e F. Porreca[2)]
0,510 Mev/orbita	8	1/2	P. A. Redhead, H. Le Caine, W. J. Henderson[2)]
0,510 Mev/orbita	10	1/3	C. Henderson, F. F. Heymann, R. E. Jennings[2)]

alcuni sperimentatori [7]) hanno suggerito, e confermato sperimentalmente, che la focalizzazione del fascetto di elettroni è incrementata se la cavità risuonante viene sistemata al limite della zona di uniformità del campo magnetico ov'esso risente della diminuzione dovuta al bordo.

Il miglioramento della costanza dell'intensità con una tale disposizione sperimentale non può essere che limitato e discutibile perchè, da semplici considerazioni geometriche sulla distribuzione delle orbite cotangenti all'asse della cavità, si osserva che un notevole tratto di traiettoria crescente col numero progressivo delle orbite, viene in tal modo a trovarsi nel campo non uniforme, con conseguente crescente aumento del periodo delle orbite e notevole modifica della fase di transito dell'elettrone in cavità, per cui certamente si ha la perdita di quegli elettroni che non riescono più a transitare in cavità entro i limiti imposti dalla focalizzazione di fase.

Tuttavia questo fatto ci ha suggerito di studiare una possibile azione di focalizzazione dovuta al campo e.m. della cavità, nell'ipotesi che il solo tratto di orbita corrispondente al percorso degli elettroni in cavità non risenta dell'azione del campo $\vec{H}_o$ uniforme. In questa ipotesi il limitato tratto di traiettoria (circa 1 cm.), in cui il campo non è uniforme, è costante per tutte le orbite ed è assolutamente insufficiente a produrre sensibili variazioni della fase di transito, che rimane certamente entro i limiti del « range » di stabilità sin dalla prima orbita, il cui diametro è di circa 9,5 cm. per il microtrone tipo 0,25 Mev/orbita.

Inoltre questa pur piccola variazione di fase del primo transito dell'elet-

---

[7]) R. E. Jennings e F. F. Heymann. Comunicazione privata.
H. F. Kaiser. Journ. Frank. Inst., 96, 257 (1954).

trone in cavità si riduce sensibilmente al crescere dell'energia, poichè aumenta il periodo di rivoluzione e il diametro dell'orbita.

In tale schematizzazione sperimentale da noi suggerita, gli elettroni vengono accelerati in seno alla cavità, il cui asse è tangente a tutte le orbite, ed all'esterno della cavità il campo magnetico $\vec{H}_0$ uniforme ne incurva le traiettorie per riportare gli elettroni in cavità per un'ulteriore accelerazione.

I dati cinematici della posizione degli elettroni rispetto all'asse della cavità, all'uscita di essa, si possono considerare sensibilmente invariati rispetto a quelli degli elettroni che rientrano in cavità (salvo evidentemente una variazione della coordinata z lungo l'asse della cavità). L'energia varia solo entro la cavità e le modifiche di posizione e velocità degli elettroni tra l'istante di uscita dalla cavità e quello del successivo ingresso possono essere considerate come perturbazioni di ordine superiore rispetto alle incertezze dei dati iniziali.

Quindi, in tal modo, il problema della dinamica degli elettroni, da cui dipende la focalizzazione spaziale, si può ridurre a quello di studiare la stabilità dei moti rettilinei degli elettroni, costantemente progressivi, nell'intorno dell'asse della cavità, quando si pensi che gli elettroni siano sottoposti al solo campo elettromagnetico della cavità.

2) - La cavità realizzata per il microtrone è un risuonatore a simmetria cilindrica con l'asse z di simmetria parallelo al vettore E della guida d'onda e normale al campo magnetico uniforme H_0 che curva le traiettorie. Essa è eccitata nel modo fondamentale E_{010} in modo che il campo magnetico della cavità è dovunque perpendicolare e sghembo rispetto all'asse z e le sue componenti sono indipendenti dall'azimut Φ.

In coordinate cilindriche (Φ, r, z) le espressioni generali [8]) delle componenti scalari di $\vec{E}$ e $\vec{H}$ in un risuonatore elettromagnetico cilindrico, eccitato ad onde TM_{nml} nel caso del vuoto e con $n=0$, $m=1$, $l=0$, si riducono semplicemente a

$$\begin{cases} E_z = K^2_{01}\, \mathfrak{J}_0 (K_{01}\, r) \\ E_r = E_\Phi = 0 \end{cases} \qquad \begin{cases} H_z = H_r = 0 \\ H_\Phi = -\dfrac{\omega K_{01}}{c}\, \mathfrak{J}'_0 (K_{01}\, r) \end{cases}$$

essendo $K_{01} = \dfrac{2{,}405}{a}$ e « a » il raggio di base della cavità.

Nelle suddette espressioni delle componenti elettromagnetiche abbiamo omesso il fattore $e^{i\omega t}$, inessenziale per le nostre considerazioni. Infatti, poichè

---

[8]) C. C. Montgomery. *Technique of Microwave measurements.* Mc. Graw Hill Ed., New York.

H. R. L. Lamont, *Wave guide.* Wiley ed., New York.

il periodo delle orbite è un multiplo intero del periodo della radiofrequenza che alimenta la cavità, entro i limiti della stabilità di fase gli elettroni accelerati ritornano successivamente in cavità quando E_z e H_Φ hanno ripreso pressocchè gli stessi valori dell'istante del precedente transito in cavità. Ciò evidentemente equivale a dire che durante il processo di accelerazione E_z e H_Φ possono ritenersi sensibilmente costanti.

Tenendo conto delle sole componenti diverse da zero, si ha in definitiva

$$\begin{cases} E_z = \left(\frac{2{,}405}{a}\right)^2 \cdot \mathfrak{J}_0\left(\frac{2{,}405}{a}\, r\right) \\ H_\Phi = \frac{\omega}{c}\,\frac{2{,}405}{a} \cdot \mathfrak{J}'_0\left(\frac{2{,}405}{a}\, r\right) \cdot \end{cases}$$

L'apice in testa alla funzione di Bessel J, nell'espressione di H_Φ indica la derivata rispetto all'argomento.

Nel nostro caso interessa il campo esistente nella sola zona che può essere attraversata dagli elettroni, cioè la sezione circolare della base della cavità in vicinanza dell'asse z, con $r \ll a$ (nel caso effettivo $r/a < 10^{-1}$).

Dallo sviluppo in serie della funzione di Bessel e della sua derivata, per $\sigma < 1$, è noto che si ha

$$\mathfrak{J}_0(\sigma) = 1 \qquad \mathfrak{J}'_0(\sigma) = -\,\mathfrak{J}_0(\sigma) \cdot \frac{\sigma}{2}$$

Quindi gli elettroni, transitando per la cavità, si trovano in un campo elettromagnetico di componenti scalari

$$\begin{cases} E_z = \left(\frac{2{,}405}{a}\right)^2 = \text{costante} \\ H_\Phi = \frac{\omega}{c}\, E_z\, \frac{r}{2}\ ; \end{cases}$$

cioè il campo elettrico si riduce alla sola componente lungo z che risulta costante e le linee di forza di $\vec{E}$ sono parallele all'asse z, e la sola componente del campo magnetico diversa da zero è H_Φ, indipendente da Φ e z e direttamente proporzionale ad r. Per effetto di H_Φ elettroni mobili lungo $\vec{E}$, nell'intorno dell'asse z, sono soggetti alla forza di Lorentz, che approssimativamente risulta diretta verso l'asse z.

3) - Dall'analisi della stabilità svolta nel successivo § 2, risulta chiaramente che il campo e.m. della cavità è sufficiente a produrre un'azione di focalizzazione sugli elettroni iniettati in essa e che esiste una condizione di stabilità delle orbite intorno a quella di equilibrio, tangente all'asse z della cavità e normale al campo $\vec{H}_o$ uniforme.

Evidentemente, nell'attuale realizzazione del microtrone questa causa di focalizzazione agisce entro i limiti dell'approssimazione di poter trascurare gli effetti di H_o nel piccolo tratto di orbita interno alla cavità, e, siccome l'unico effetto di $\vec{H}_0$ è di curvare la traiettoria, si può dire che attualmente nel microtrone c'è effetto di focalizzazione spaziale, da parte del campo elettromagnetico della cavità, entro i limiti imposti dalla condizione di trascurare, nell'interno della cavità, la curvatura delle traiettorie.

Questa approssimazione, certamente sempre più valida col crescere dell'energia e quindi del diametro delle orbite, può spiegare il notevole calo dell'intensità del fascetto di elettroni sulle prime orbite (di minore energia e diametro) e la mancanza di costanza dell'intensità, e quindi come sia possibile un notevole miglioramento della focalizzazione spaziale, soddisfacendo più correttamente alle ipotesi del nostro studio.

Per fare ciò ci sembra sufficiente realizzare condizioni sperimentali nello intorno della cavità, in modo da metterci nelle condizioni di considerare trascurabile il campo $\vec{H}_o$ lungo il breve percorso degli elettroni nell'interno della cavità.

Questa condizione sperimentale è realizzabile disponendo un opportuno « shimming » magnetico tra i poli del campo magnetico $\vec{H}_o$ all'esterno della cavità, in modo da schermarla sufficientemente senza produrre alcuna alterazione del campo elettromagnetico della cavità, il quale dipende solo dalla forma della cavità e dalle condizioni di contorno imposte dalla parete interna conduttrice della cavità.

Inoltre, da prove sperimentali già effettuate per avere la possibilità di estrarre gli elettroni dall'interno della macchina, sottraendoli all'azione di $\vec{H}_o$ mediante schermo magnetico tubolare, possiamo garantire che basta uno spessore di 2 $\backsim$ mm di ferro dolce per schermare sufficientemente $\vec{H}_o$ senza giungere alla saturazione magnetica della sostanza. D'altra parte le dimensioni geometriche dell'intraferro dei poli del campo $\vec{H}_o$ e quelle trasversali della guida d'onda e cavità sono sufficienti per ospitare uno schermo magnetico di tale spessore.

§ 2. — Analisi della stabilità.

4) - Un elettrone di carica $-e$ e di massa (relativistica) m sia mobile (nel vuoto) in un campo elettromagnetico con i vettori $\vec{E}(P, t)$, $\vec{H}(P, t)$ dati da

$$\vec{E} = \text{cost} \quad , \quad \vec{H} = \frac{\omega}{2c} \vec{E} \wedge (P - 0),$$

che rappresentano l'ovvia espressione vettoriale del campo e.m. avente le componenti scalari precisate nel precedente n.° 2, ove ω è una costante positiva, c la velocità della luce nel vuoto ed O un arbitrario punto di una prefissata retta s (asse della cavità) parallela ad $\vec{E}$. Con riferimento ad una terna $\tau \equiv Oxyz$ cartesiana ed ortogonale avente l'asse z coincidente con la predetta retta s orientata nel verso di $-\vec{E}$ e convenendo d'indicare con p_0 il valore ad un prefissato istante t_0 di una generica funzione $p(t)$, le equazioni del moto dell'elettrone $P \equiv (x, y, z)$ sono

$$(1) \qquad \begin{cases} \dfrac{d}{dt}(m\,\dot{x}) = -\,h\,\dot{z}\,x \\ \dfrac{d}{dt}(m\,\dot{y}) = -\,h\,\dot{z}\,y \\ m\,\dot{z} = m_0\,\dot{z}_0 + k\,(t - t_0) + \dfrac{h}{2}\,(r^2 - r^2_0)\,, \end{cases}$$

avendo posto

$$r^2 = x^2 + y^2 \quad , \quad h = \frac{e\,\omega\,E}{2\,c^2} \quad , \quad k = e\,E \quad ,$$

ed ove inoltre, detta $\overline{m}$ la massa di riposo dell'elettrone, è

$$(2) \qquad m = \frac{\overline{m}}{\sqrt{1 - \dfrac{\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2}{c^2}}}\,.$$

Consideriamo le ovvie soluzioni σ^* delle (1) tali che per qualunque t

$$x = y = 0 \quad , \quad \dot{z} > 0 \quad ,$$

a cui corrispondono moti rettilinei di P su z costantemente progressivi. Ci proponiamo di dimostrare che ognuna di queste σ^* è *stabile* nel senso di Liapounoff [9]) rispetto alle quantità x, y, $\dot{x}$, $\dot{y}$; cioè che comunque si assegnino i numeri positivi ε_1, ε_2 è per qualunque $t \geqslant t_0$

$$(3) \qquad x^2 + y^2 < \varepsilon_1 \quad , \quad \dot{x}^2 + \dot{y}^2 < \varepsilon_2 \quad ,$$

[9]) Cfr. loc. cit in [3]).

in corrispondenza a *tutti* i moti σ che per $t = t_0$ siano abbastanza prossimi a σ^*. Anzitutto è conseguenza delle (1) la relazione

$$\frac{dm}{dt} = \frac{k}{c^2}\,\dot{z} \quad , \tag{4}$$

che traduce ovviamente per il caso in esame il teorema delle forze vive. Dalle (1_3), (4) si ha poi

$$\frac{d\,m^2}{dt} = \frac{2\,k}{c^2}\,[m_0\,\dot{z}_0 + k\,(t - t_0) + \frac{h}{2}\,(r^2 - r^2{}_0)] \quad , \tag{5}$$

ovvero

$$m^2 = m^2{}_0 + \frac{2\,k}{c^2}\,[m_0\,\dot{z}_0\,(t - t_0) + \frac{k}{2}\,(t - t_0)^2 + \frac{h}{2}\int_{t_0}^{t}(r^2 - r_0{}^2)\,dt] \,. \tag{5'}$$

D'altra parte si ha dalla (2)

$$m^2\,(\dot{x}^2 + \dot{y}^2) = m^2\,(c^2 - \dot{z}^2) - m_0{}^2\,(c^2 - \dot{x}_0{}^2 - \dot{y}_0{}^2 - \dot{z}_0{}^2) \quad ,$$

e quindi tenendo conto delle (1_3), (5′),

$$m^2\,(\dot{x}^2 + \dot{y}^2) = m_0{}^2\,(\dot{x}_0{}^2 + \dot{y}_0{}^2) - h\,(r^2 - r_0{}^2)\,[m_0\,\dot{z}_0 + \frac{h}{4}(r^2 - r_0{}^2) + k(t - t_0)] +$$

$$+ h\,k\int_{t_0}^{t}(r^2 - r_0{}^2)\,dt \quad ,$$

cioè infine, per il teorema della media,

$$m^2\,(\dot{x}^2 + \dot{y}^2) = m_0{}^2\,(\dot{x}_0{}^2 + \dot{y}_0{}^2) - h^2 k\,[r^2 - r^2\,(t_1)]\,(t - t_0) - \tag{6}$$

$$- h\,(r^2 - r_0{}^2)\,[m_0\,\dot{z}_0 + \frac{h}{4}\,(r^2 - r^2{}_0)] \quad ,$$

essendo t_1 un valore di t scelto convenientemente nell'intervallo $(t_0\,,\,t)$. Ciò premesso, sarà facile ora dimostrare che in corrispondenza a tutte le soluzioni σ delle (1), abbastanza prossime a σ^* nell'istante t_0, sussiste la (3_1), cioè che la quantità $r^2 = x^2 + y^2$ si conserva arbitrariamente piccola per $t \geqslant t_0$. A tale scopo distinguiamo, in dipendenza delle condizioni iniziali, il caso (eventuale) di r che si mantiene non superiore a r_0 qualunque sia $t \geqslant t_0$, dal caso in cui, per particolari istanti, r assume valori maggiori di r_0.

Prendendo in esame questo secondo caso e detto R uno dei predetti valori, la continuità di $r\,(t)$ richiede che vi sia un istante T in cui non solo

$r(T) = R$, ma tale inoltre che $r < R$ nell'intervallo (t_0, T) aperto a destra. Poichè allora per ogni valore t_1 di t appartenente all'intervallo (t_0, T) è ovviamente

$$h\ k\ [R^2 - r^2(t_1)]\ (T - t_0) \geqslant 0 \quad ,$$

e poichè inoltre la condizione di moto reale richiede che il secondo membro della (6) risulti, per qualsiasi valore di t, non negativo, si ha necessariamente

$$-\frac{h^2}{4}\ (R^2 - r_0^2)^2 - h\ m_0\ \dot{z}_0\ (R^2 - r_0^2) + m_0^2\ (\dot{x}_0^2 + \dot{y}_0^2) > 0 \quad ,$$

ove, bastando limitarci all'esame dei moti σ abbastanza prossimi a σ^* nell'istante t_0, supporremo $\dot{z}_0 > 0$.

Si riconosce allora che R^2 deve soddisfare la limitazione

$$R^2 < \frac{2\ m_0}{h}\ \left(\sqrt{\dot{x}_0^2 + \dot{y}_0^2 + \dot{z}_0^2} - \dot{z}_0\right) + r_0^2 \quad ,$$

donde traesi che in ogni caso (anche e a maggior ragione nel primo dei casi suddetti) deve aversi, *qualunque* sia $t \geqslant t_0$,

$$r^2 \leqslant r_0^2 + \frac{2\ m_0}{h}\ \left(\sqrt{\dot{x}_0^2 + \dot{y}_0^2 + \dot{z}_0^2} - \dot{z}_0\right) \quad .$$

Ora, potendosi il secondo membro di quest'ultima relazione rendere arbitrariamente piccolo con una conveniente scelta di r_0, $\dot{x}_0^2 + \dot{y}_0^2$, rimane appunto dimostrata la ammessa proposizione.

5) - Passiamo ad occuparci infine della quantità $\dot{x}^2 + \dot{y}^2$. Anzitutto, come si rileva agevolmente in base alla (1_3), per i moti σ abbastanza prossimi a σ^* nell'istante t_0, si ha non solo $\dot{z}_0 > 0$, ma addirittura $\dot{z} > 0$ qualunque sia $t \geqslant t_0$. Ma allora dalle (1_1), (1_2) che, tenendo conto della (3), possono anche scriversi

$$m\ \ddot{x} = -\ \dot{z}\ \left(h\ x + \frac{k}{c^2}\ \dot{x}\right)$$

$$m\ \ddot{y} = -\ \dot{z}\ \left(h\ y + \frac{k}{c^2}\ \dot{y}\right) \quad ,$$

segue che gli eventuali valori massimi o minimi (relativi) di $\dot{x}$, $\dot{y}$ soddisfano le condizioni

$$|\dot{x}| = \frac{c^2 h}{k} |x| \leqslant \frac{c^2 h}{k} r$$

$$|\dot{y}| = \frac{c^2 h}{k} |y| \leqslant \frac{c^2 h}{k} r ,$$

le quali, in base alla (3_1) già dimostrata, assicurano che tali valori si possono rendere arbitrariamente piccoli, scegliendo σ sufficientemente prossimo a σ^* nell'istante t_0.

Allo scopo di dimostrare che per *qualunque* $t \geqslant t_0$ ed in corrispondenza agli anzidetti moti σ è verificata anche la (3_2) basterà pertanto provare che

(7) $$\lim_{t \to \infty} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 = 0 .$$

Ora dalla (1_3) segue

$$\lim_{t \to \infty} m \dot{z} = \infty ,$$

e quindi per essere $\dot{z}$ limitata

$$\lim_{t \to \infty} m = \infty ,$$

cioè, tenendo conto della (2),

(8) $$\lim_{t \to \infty} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) = c^2 .$$

Per il teorema di Hôpital e per essere r^2 limitata si ha poi dalla (5) facilmente

$$\lim_{t \to \infty} \frac{m^2}{(t - t_0)^2} = \frac{k^2}{c^2} ,$$

e quindi per la (1_3)

$$\lim_{t \to \infty} \dot{z} = \lim_{t \to \infty} \frac{k (t - t_0)}{m} = c ,$$

donde in virtù della (8) segue appunto la (7).

Riassunto. — Viene preso in esame il problema della focalizzazione spaziale nel microtrone. Le conclusioni mostrano chiaramente un'efficace azione stabilizzatrice da parte del campo elettromagnetico della cavità acceleratrice.

Summary. — The focusing effect in the microtron has been taken into consideration. Results clearly show an actual orbital stability from the e.m. field of accelerating cavity.

Nuovi coloranti a dispersione.

Nota VII. Composti stirilici basici e relazioni intercorrenti tra costituzione chimica e spettri di assorbimento.

Nota del dott. **Bruno J. R. Nicolaus,** *presentata dal socio corr.* **Mario Covello**

(Adunanza del dì 5 novembre 1960)

Nelle nostre precedenti note abbiamo descritto sintesi e proprietà di nuovi coloranti a dispersione appartenenti alla classe dei monoazoici [1-3] o stirilici [4-5] come dei loro rispettivi intermedi [6]. Tutti questi composti sono caratterizzati dalla presenza di uno o più gruppi uretanici nella molecola. Il gruppo uretanico, introdotto da noi nei coloranti a dispersione, ha la proprietà di aumentarne l'affinità per l'acetilcellulosa, le fibre poliestere e poliammidiche e di determinare l'eccellente solidità al lavaggio, contribuendo inoltre ad aumentare la solidità alla luce.

I coloranti a dispersione posseggono in generale una affinità ridotta per le fibre di poliacrilnitrile e con questi non è possibile tingere quest'ultime che in tonalità molto chiare, pur ottenendo così colorazioni molto uniformi. Questa scarsa affinità per il poliacrilnitrile è in netto contrasto con la spiccata affinità per l'acetilcellulosa ed è probabilmente dovuta al fatto che il poliacrilnitrile possiede un potenziale superficiale nettamente negativo e quindi respinge tutte quelle particelle che abbiano carattere anche debolmente anionico come è il caso nei coloranti a dispersione in generale.

Un altro fattore che potrebbe anche influire su questa scarsa affinità è la scarsa solubilità dei coloranti a dispersione nel poliacrilnitrile come pure il loro scarso potere di diffusione in esso.

Grazie alla carica negativa della sua superficie il poliacrilnitrile viene invece più facilmente tinto da coloranti cationici, i quali vengono legati alla fibra da un legame ionico. Questa grande affinità dei coloranti cationici per il poliacrilnitrile è utile da una parte in quanto permette l'ottenimento di tonalità molto scure è però svantaggiosa dato che impedisce di ottenere in tonalità chiare tinture uniformi. Infatti durante il processo di tintura il colorante cationico viene subito irreversibilmente fissato sulla fibra in maniera irregolare, senza avere la possibilità di diffondere in profondità, dando luogo a tinture non uniformi.

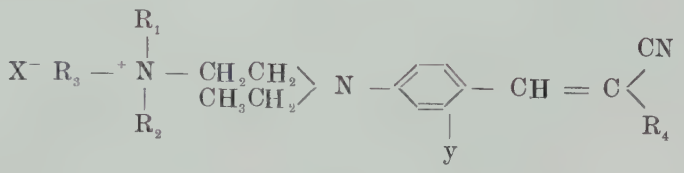
È questo stato di cose che ci ha indotti a cercare un nuovo tipo di colorante il quale possegga i vantaggi dei coloranti a dispersione e di quelli cationici senza essere affetto dai loro svantaggi.

Nel corso di questi lavori abbiamo sintetizzato una serie di composti

stirilici contenenti un gruppo ammonico quaternario (Formula I), sui quali riferiamo brevemente in questa nota.

I nostri composti si comportano grazie alla carica positiva del gruppo ammonico come cationi e posseggono quindi una buona affinità per il poliacrilnitrile, permettendo l'ottenimento di colorazioni anche molto intense. Dato però che essi sono molto poco solubili in acqua, devono venire applicati da dispersione. Ciò ha per conseguenza in confronto ai normali coloranti cationici che la velocità di tintura viene fortemente diminuita e la temperatura minima di tintura invece alzata, raggiungendo praticamente i valori dei coloranti a dispersione. I nostri composti tingono infatti il poliacrilnitrile in maniera apprezzable solo oltre gli 80°, mentre gli usuali coloranti cationici solubilissimi in acqua tingono la fibra già sui 50°. Ad una temperatura più elevata il potere di diffusione del colorante nella fibra è naturalmente molto più alto che ad una temperatura più bassa e questo fenomeno unito alla velocità di tintura più bassa del solito permette di ottenere colorazioni molto uniformi in ogni intensità desiderata.

La Tabella I illustra alcuni dei composti da noi ottenuti, corrispondenti alla Formula generale I.



(Formula I).

I prodotti elencati nella Tabella I sono stati sintetizzati (Tabella II) in soluzione alcoolica per condensazione di un aldeide con un composto contenente un gruppo metilenico attivato [5-6], in presenza di piperidina o dimetilammina e susseguente alchilazione dell'atomo di azoto della catena laterale.

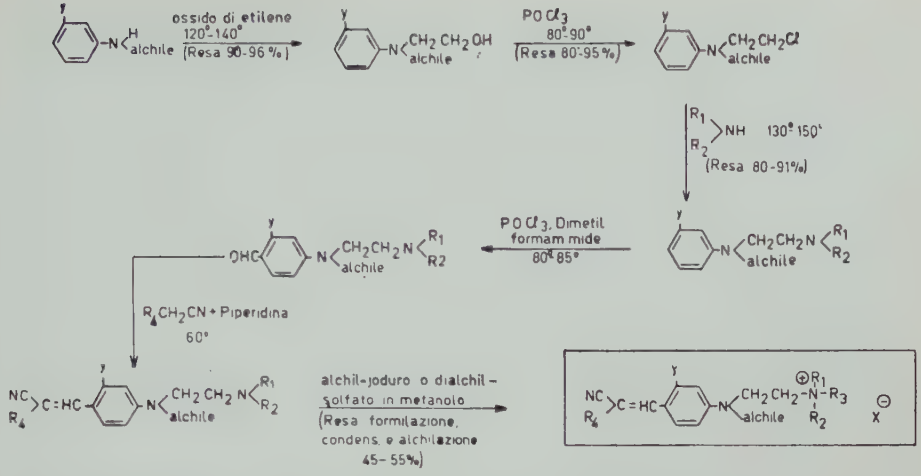
Sia la condensazione che l'alchilazione sono reazioni molto veloci, che terminano a 60° in pochi minuti. L'alchilazione è esotermica ed usando degli alogenuri alchilici bassobollenti bisogna raffreddare per evitare una reazione troppo violenta. L'alchilazione avviene selettivamente sull'atomo di azoto terziario della catena laterale, rimanendo intatto quello legato al fenile. Quest'ultimo che è molto meno reattivo dell'altro viene alchilato solo in condizioni molto più drastiche, in maniera analoga alla dietilanilina [11] che viene quaternizzata solo sui 100° e dopo numerose ore.

È inoltre anche noto che è necessaria una sufficiente basicità dell'atomo di azoto per ottenere una quaternizzazione [12] ed è logico supporre che trovandosi in una molecola due possibili centri di reazione, reagisca prima

TABELLA I.

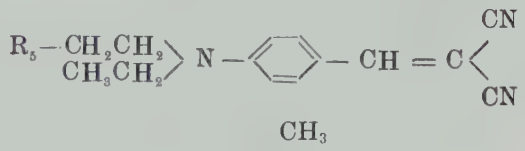
N.	R_1	R_2	R_3	R_4	y	x^-	P. F.	λ_{max} in H_2O (mμ)	Bruttoformula	P. M.	Analisi elementare			
											Calc. N%	Trov. N%	Calc. J%	Trov. J%
1	metile	metile	metile	nitrile	metile	J	242-243°	434	$C_{18}H_{25}N_4J$	424	13,2	13,0	29,9	30,2
2	„	„	„	$-SO_2-C_6H_4-CH_3$ (*p*)	„	J	223-224°	433	$C_{24}H_{32}N_3SO_2J$	553	7,6	7,5	22,95	23,1
3	„	„	etile	nitrile	„	J	215°	438	$C_{19}H_{27}N_4J$	438	12,79	13,0	28,9	28,8
4	„	„	metile	$-COOCH_3$	„	J	232-234°	428	$C_{19}H_{28}O_2N_3J$	457	9,18	9,21	27,8	28,1
5	„	„	„	nitrile	„	CH_3OSO_3	212-213°	438	$C_{19}H_{28}O_4N_4S$	408	13,7	13,9	7,84 (S)	7,8 (S)
6	etile	etile	„	„	„	J	166°	439	$C_{20}H_{29}N_4J$	452	12,4	12,2	28,1	27,9
7	„	„	etile	„	„	J	153-155°	442	$C_{21}H_{31}N_4J$	466	12,02	12,1	27,25	27.2
8	metile	metile	metile	„	idrogeno	J	240-241°	428	$C_{17}H_{23}N_4J$	410	13,65	13,5	30,98	30,7
9	etile	etile	etile	$-COOC_2H_5$	metile	J	180-182°	426	$C_{23}H_{36}N_3J$	481	8,73	8,7	26,4	26,7
10	butile	butile	metile	nitrile	„	J	159°	433	$C_{24}H_{37}N_4J$	508	11,02	11,2	25,0	25,1
11	metile	metile	„	$-COOCH_2CH_2CN$	„	J	231°	426	$C_{21}H_{29}N_4O_2J$	496	11,28	11,1	25,6	25,5

TABELLA II



e di preferenza il più basico dei due, nel nostro caso ovviamente l'ammina alifatica [13].

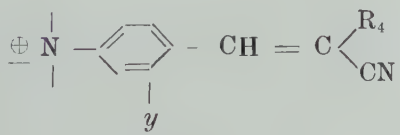
La selettività dell'alchilazione viene anche indirettamente comprovata dalle caratteristiche ottiche dei composti quaternari. Questi posseggono infatti un massimo di assorbimento tra i 426 e i 442 mμ (in acqua), il quale è dello stesso ordine di grandezza di quello dei composti stirilici (Formula II) da noi già precedentemente descritti [5-6].



(Formula II).

(R_5 = H , Cl , CH_3COO- , CH_3CH_2COO- , $C_2H_5NHCOO-$ $C_6H_5NHCOO-$ $C_2H_5OCONH-$, etc.) .

Se l'alchilazione avesse toccato l'atomo di azoto legato al fenile si sarebbe formato il nuovo sistema cromoforo



(Formula III)

TABELLA III.

Nr.	Formula	Bruttoformula	P. E.	P. E.	Analisi elementare			
					Calc. N %	Trov. N %	Calc. Cl %	Trov. Cl %
1	N-etile-N-β-cloroetile anilina	$C_{10}H_{14}NCl$	183,6	137 138° a 17 Torr.	7,64	7,7	19,35	19,5
2	N-etile-N-β-cloroetile-m-toluidina	$C_{11}H_{16}NCl$	197,6	144-145° a 15 Torr.	7,09	7,2	17,98	18,2
3	N, N-bis-β-cloroetile-anilina	$C_{10}H_{13}NCl_2$	218	112 116° a 0,03 Torr.	6,42	6,5	32,5	32,3
4	N, N-bis-β-cloroetile-m toluidina	$C_{11}H_{15}NCl_2$	232	150-151° a 1 Torr.	6,04	6,1	30,58	30,4
5	N, N-bis-β cloroetile-m-cloroanilina	$C_{10}H_{12}NCl_3$	252,5	190-193° a 12 Torr.	5.56	5,4	42,1	41,8
6	N-metile-N-β-cloroetile anilina	$C_9H_{12}NCl$	169,6	127° a 12 Torr.	8,26	8,1	20,9	21,0
7	N-etile-N-β dimetilamminoetile-m-toluidina	$C_{13}H_{22}N_2$	206	143-146° a 15 Torr.	13.6	13,7		
	N-etile-N-β-dietilamminoetile-m-toluidina	$C_{15}H_{26}N_2$	234	160-162° a 14 Torr.	11,98	12,2		
9	N-etile-N-β morfolinoetile-m-toluidina	$C_{15}H_{24}N_2O$	248	150-155° a 0,02 Torr.	11,3	11,5		
10	N-etile-N-β-piperidinoetile-m-toluidina	$C_{16}H_{26}N_2$	246	134° a 0,09 Torr.	11,38	11,6		
11	N metile N-βdimetilamminoetile-anilina	$C_{11}H_{18}N_2$	178	129-130° a 15 Torr.	15,7	15,5		
12	N-etile-N-β dimetilamminoetile-anilina	$C_{12}H_{20}N_2$	192	136-138° a 14 Torr.	14,59	14,7		
13	N, N-bis-β-dimetilamminoetile anilina	$C_{14}H_{25}N_3$	235	139 140° a 13 Torr.	17,88	17,8		
14	N, N-bis-β dimetilamminoetile-m-cloroanilina	$C_{14}H_{24}N_3Cl$	269,6	171 172° a 14 Torr.	15,6	15,5	13,18	13,3
15	N, N-bis-β-dimetilamminoetile-m-toluidina	$C_{15}H_{27}N_3$	249	93° a 0,1 Torr.	16,88	17,2		
16	N-isobutile-N-β-cloroetile-anilina	$C_{12}H_{18}NCl$	211,6	144-146° a 13 Torr.	6,63	6,7	16,8	16,6
17	N-etile-N-β-dibutilamminoetile-m-toluidina	$C_{19}H_{34}N_2$	290	145-146° a 0,01 Torr.	9,66	9,4		
18	N-isobutile-N-β dimetilamminoetile-anilina	$C_{14}H_{24}N_2$	220	144-145° a 15 Torr.	12,72	12,5		
19	N-etile-N-β-dimetilamminoetile-m-bromoanilina	$C_{12}H_{19}N_2Br$	271	116-118° a 0,06 Torr.	10,3	10,1	29,4 Br	29,1 Br
20	N-etile-N-β-dietilamminoetile-anilina	$C_{14}H_{24}N_2$	220	159-160° a 13 Torr.	12,72	12,8		

con una forte carica positiva coniugata (Formula III), dal quale sarebbe lecito attendersi un netto cambiamento del comportamento ottico.

Le aldeidi (Tabella II) sono state preparate secondo una variazione dei metodi di Vilsmeier e Campaigne per azione di dimetilformammide ed ossicloruro di fosforo sull'ammina terziaria [7-9]. L'isolamento delle aldeidi e dei composti stirilici intermedi non è necessario, dato che anche con questi allo stato grezzo si ottengono poi i composti quaternari senza difficoltà. Questi infatti cristallizzano dopo l'alchilazione già a caldo, mentre i prodotti di reazione secondari restano in soluzione e possono venire isolati per semplice filtrazione. I composti così ottenuti posseggono una purezza del 90-96% (titolo spettrofotometrico); essi sono solidi facilmente ricristallizzabili da etanolo o metanolo ed hanno punti di fusione molto netti. Sono facilmente solubili in dimetilformammide o dimetilsolfossido, poco solubili in alcool od acqua a freddo ed insolubili in solventi non polari. Le soluzioni in dimetilformammide o dimetilsolfossido sono al contrario di quelle in alcool poco stabili. Un prolungato riscaldamento in acqua provoca una idrolisi parziale dei gruppi nitrilici ad ammidi.

Le N-alchil-N-(β-dialchilamminoetil)-aniline (Tabella III) sono state ottenute in ottima resa per doppio scambio delle corrispondenti N-alchil-N-(β-cloroetil)-aniline con un'ammina in autoclave a 130-150° e ca. 20 atü. Queste ammine sono olii facilmente distillabili sotto vuoto; esse sono praticamente insolubili in acqua, facilmente solubili in alcool, etere, benzolo, acetato di etile ed acidi minerali diluiti.

Le N-alchil-N-(β-cloroetil)-aniline (Tabella III) sono state preparate per reazione delle corrispondenti N-alchil-N-(β-idrossietil)-aniline con ossicloruro di fosforo o cloruro di tionile a 80-90°. Le rese di questa reazione sono ottime. I cloro derivati sono in gran parte oleosi (Tabella III, il termine Nr. 5 solidifica), essi sono insolubili in acqua, facilmente solubili in acidi minerali diluiti, in alcool, etere, benzolo ed acetato di etile. L'atomo di cloro è estremamente reattivo e può facilmente venire idrolizzato o sostituito da altre funzioni.

La Tabella III contiene gli intermedi più significativi sintetizzati da noi nel corso di questo lavoro con le loro caratteristiche chimico-fisiche. Alcuni di questi intermedi vengono descritti da noi per la prima volta.

Di tutti i nuovi composti stirilici quaternari è stato determinato lo spettro di assorbimento in soluzione acquosa. I dati ottenuti permettono di tirare alcune conclusioni sui rapporti intercedenti tra costituzione e comportamentto ottico [6].

Un gruppo metilico anullare in posizione orto al gruppo stirilico ha azione batocroma (Tabella I, termini Nr. 1, 8); $\Delta\lambda_{max}$: 6 mμ. Il gruppo —CN ha rispetto al —$COOCH_3$ un effetto batocromo $\Delta\lambda_{max}$: 6 mμ), mentre il gruppo —$COOCH_2CH_2CN$ ha rispetto al gruppo —$COOCH_3$ un effetto molto debolmente ipsocromo ($\Delta\lambda_{max}$: 2 mμ) (Tabella I, Termini Nr. 1, 4 e 11). Il gruppo

p-toluensolfonile è praticamente equivalente al nitrile (Tabella I, Termini Nr. 1 e 2).

La sostituzione dei gruppi metilici con gruppi etilici sull'atomo di azoto quaternario ha azione decisamente batocroma (Tabella I, Termini Nr. 1, 3, 6 e 7), mentre questo effetto viene invertito passando al gruppo butilico (Tabella I, Termine Nr. 10).

La parte sperimentale di questa nota è stata eseguita dall'autore nell'anno 1958 nei laboratori del Reparto Ricerche della Ditta Sandoz AG Basilea.

Le microanalisi sono state eseguite nel laboratorio di microanalisi (Dott. Schöniger), gli spettri di assorbimento nel laboratorio chimico-fisico (Dott. Kehrer, Dott. Gugerli) della stessa ditta.

L'autore desidera esprimere il suo ringraziamento ai Signori Dott. E. Merian per fruttuose discussioni, Dott. R. Hahn per la preparazione di alcuni composti, E. Stehle ed H. Haechler per abile sperimentazione.

L'indirizzo attuale dell'autore è presso Lepetit S.p.A. Reparto Ricerche Milano.

PARTE SPERIMENTALE.

Preparazione delle N-Alchil-N-β-cloroetil-aniline.

1 mole di N-alchil-N-β-idrossietil-anilina viene gocciolata tra 60°-70° sotto buona agitazione in 3 moli di ossicloruro di fosforo. La reazione è esotermica e per mantenere la temperatura prescritta è necessario raffreddare. Sotto i 60° la clorurazione procede molto lentamente, mentre oltre gli 80° si formano notevoli quantità di resine. Ad aggiunta terminata si riscalda ancora un'ora a 90°, indi si distilla l'eccesso di ossicloruro di fosforo sotto pressione ridotta. Il residuo oleoso di colore bruno scuro viene scaricato su 1000 g di ghiaccio finemente triturato e viene portato con soda caustica al 30% a pH 6. Durante la neutralizzazione la temperatura non dovrebbe superare i 20-30°, se no la reazione diventa facilmente troppo violenta. L'olio che si separa viene decantato, lavato bene con acqua fino a reazione neutra, disidratato sopra solfato di calcio anidro, filtrato e rettificato sotto vuoto. Nel caso di olii molto viscosi si può riprendere in benzolo od etere solforico per effettuare i lavaggi.

Le rese della clorurazione sono 80-95% d.t.

Al posto dell'ossicloruro di fosforo, si può usare anche tionile cloruro.

La clorurazione delle corrispondenti N,N-bis-β-idrossietil-aniline procede in modo analogo con la doppia quantità di clorurante.

Preparazione delle N-Alchil-N-β-dialchilamminoetil-aniline.

1 mole di N-alchil-N-β-cloroetil-anilina e 3 moli di alchilammina anidra vengono scaldate in autoclave a 140° durante 20 ore. Nel caso della dimetilammina abbiamo messo in reazione la sua soluzione acquosa al 30% con ugual successo (Rapporto molare cloro-derivato: dimetilammina=1:10). A reazione terminata, si scarica a freddo, si riprende in benzolo e si lava con acqua al neutro. La fase organica essiccata su solfato di calcio, viene filtrata, concentrata e rettificata sotto vuoto.

Resa 80-91% d.t.

La reazione delle corrispondenti N,N-Bis-β-cloroetil-aniline viene condotta in modo del tutto analogo col doppio della quantità di ammina.

Preparazione delle N-alchil-N-β-dialchilamminoetil-4-formil-aniline.

1 mole di N-alchil-N-β-dialchilamminoetil-anilina viene mescolata a 108 g di dimetilformammide anidra [5-6]. Tra 70-80° si gocciolano in questa soluzione sotto buona agitazione 154 g di ossicloruro di fosforo. La reazione è molto fortemente esotermica e l'aggiunta deve avvenire molto lentamente. Ad aggiunta avvenuta si scalda ancora tre ore a 70-80°. Per decomporre il prodotto di addizione formatosi si gocciolano tra 40-50° 200 cc di acqua nella massa di reazione. Anche questa reazione è fortemente esotermica e l'aggiunta deve avvenire goccia a goccia molto lentamente. D'altronde a temperatura più bassa la consistenza della massa diventa così grande che non è più possibile agitare, mentre oltre i 50° si formano notevoli quantità di polimeri. Dopo avere aggiunto l'acqua la massa diventa più fluida e si può raffreddare a 10° e portare a pH 7 con soda caustica al 10%. L'aldeide formata precipita in gran parte e viene ripresa in benzolo, le acque estratte numerose volte con benzolo, gli estratti benzenici riuniti, lavati con acqua al neutro, essiccati, filtrati e concentrati sotto vuoto. Si ottengono degli olii giallo-bruni di notevole consistenza, distillabili sotto vuoto spinto con leggera decomposizione, solubilissimi in tutti i solventi organici eccetto etere di petrolio e ligroina ed insolubili in acqua.

Una purificazione di questi prodotti non è necessaria e si procede con questi concentrati alla susseguente condensazione.

Desiderando una determinazione quantitativa dell'aldeide questa può venire generalmente eseguita spettrofotometricamente in maniera analoga a quella da noi già precedentemente descritta [5-6].

Preparazione dei composti stirilici quaternari (Formula I).

La N-alchil-N-β-dialchilamminoetil-4-formil-anilina grezza ottenuta secondo il paragrafo precedente viene disciolta con una mole del composto contenente un gruppo metilenico attivato in alcool metilico. Si addiziona 1 cc di piperidina e si bolle a ricadere per un'ora. Dopo l'aggiunta del catalizzatore basico la soluzione si colora subito in giallo scuro. Dopo due ore

si raffredda a temperatura ambiente e si aggiunge goccia a goccia 1 mole di ioduro di metile o dimetilsolfato.

L'alchilazione è esotermica e termina dopo poco tempo. Raffredando a 0° il composto quaternario cristallizza di solito in bellissimi aghetti gialli e viene separato per filtrazione. Desiderando un prodotto estremamente puro si ricristallizza da acqua o alcool. Mentre i composti quaternari posseggono alto potere di cristallizzazione non ci è stato possibile portare allo stato solido i corrispondenti composti ternari.

La resa « over all » della formilazione, condensazione ed alchilazione è di 45-55% d.t.

Riassunto. — Vengono descritte sintesi e proprietà di una nuova serie di composti stirilici a carattere basico. Si è giunti a questi per condensazione di varie nuove N-Alchil-N-(β-dialchilamminoetil-)-p-ammino-benzaldeidi con un gruppo metilenico attivato e susseguente alchilazione selettiva dell'atomo di azoto nella catena laterale. Inoltre sono state preparate per la prima volta numerose N-Alchil-N-(β-dialchilammi-noetil)-aniline e N-Alchil-N-(β-cloroetil)-aniline.

La sostituzione di un nitrile con un carbossimetile nel radicale etilenico ha una azione ipsocroma, mentre i radicali nitrile e p-toluensolfonile sono praticamente equivalenti. La sostituzione di gruppi metilici con gruppi etilici sull'atomo di azoto quaternario ha azione batocroma. Un gruppo metilico anullare in posizione orto al gruppo etilenico ha effetto batocromo, che sembra derivare da iperconiugazione col sistema di risonanza.

Summary. — Synthesis and properties of new basic styryl compounds are described. They have been prepared by condensation of several new N-Alkyl-N-(β-dialkylammi-noethyl)-p-amino-benzaldehydes with an active methylenic group and following selective alkylation on the nitrogen atom in the aliphatic chain. Moreover several N-Alkyl-N-β-dialkylaminoethyl)-anilines and N-Alkyl-N-(β-chloroethyl)-anilines have been prepared at the first time. The substitution of a nitrilic group by carboxymethyl on the ethylenic radical has an hypsochromic effect, while the nitrilic and p-toluensulfonylic radicals are practically equivalent. The substitution of methyl groups by ethyl groups on the quaternary nitrogen atom is followed by a bathochromic shift.

A methyl substituent in the ring in the orto position to the ethylenic chain has a bathochromic effect, which seems to be explainable by hyperconiugation.

BIBLIOGRAFIA.

[1)] Bruno J. R. Nicolaus. *Nuovi coloranti a dispersione.* Nota I. *Monoazoici gialli contenenti gruppi uretanici.* Rend. Acc. fis. mat. Napoli, s. 4ª, vol. XXVII (1960).

[2] Bruno J. R. Nicolaus. *Nuovi coloranti a dispersione.* Nota II. *Eteri di monoazoici gialli contenenti gruppi uretanici.* Rend. Acc. Sc. fis. mat. Napoli, s. 4ª, vol. XXVII (1960).

[3] Bruno J. R. Nicolaus. *Nuovi coloranti a dispersione.* Nota III. *Ammine aromatiche terziarie contenenti gruppi uretanici.* Rend. Acc. Sc. fis. mat. Napoli, s. 4ª, vol. XXVII (1960).

[4] Bruno J. R. Nicolaus. *Nuovi coloranti a dispersione.* Nota IV. *Monoazoici rossi contenenti gruppi uretanici.* Rend. Acc. Sc. fis. mat. Napoli, s. 4ª, vol. XXVII (1960).

[5] Bruno J. R. Nicolaus. *Nuovi coloranti a dispersione.* Nota V. *Coloranti stirilici contenenti gruppi uretanici.* Rend. Acc. Sc. fis. mat. Napoli, s. 4ª, vol. XXVII (1960).

[6] Bruno J. R. Nicolaus. *Nuovi coloranti a dispersione.* Nota VI. *Nuovi composti stirilici e relazioni intercorrenti tra costituzione chimica e proprietà ottiche.* Rend. Acc. Sc. fis. mat. Napoli, s. 4ª, vol. XXVII (1960).

[7] A. Vilsmeier und A. Haack. *Ueber die Einwirkung von Halogenphosphor auf Alkylaminobenzaldehyde.* Ber. deut. Chem. Ges., **60**, 121 (1927).

[8] A. van Dormael. *Synthese von aromatischen und heterocyclischen Aldehyden mittels der Formamidmethode.* Ind. Chem. Belge, **16**, 433 (1951).

[9] A. Vilsmeier. *Neue Methoden zur Darstellung sekundärer und tertiärer p-Alkylaminobenzaldehyde.* Chemiker Zeitung, **75**, 133 (1951).

[10] E. Campaigne and W. L. Archer. *The use of dimetylformamide as a formylating agent.* J. Amer. Chem. Soc., **75**, 989 (1953).

[11] Ad. Claus und H. Howitz. *Ueber alkylierte Derivate des Anilins.* Ber. d. Deutsch. Chem. Ges., **17**, 1324 (1884).

[12] J. Goerdeler. *Methoden zur Herstellung und Umwandlung von quartären Ammoniumverbindungen im* Houben u. Weyl *Methoden der org. Chemie.* IV Auflage, Band II/III, pag. 593.

[13] G. Girault-Vexlearschi. *Influence de la ramification des chaînes hydrocarbonées sur la basicité des amines.* Bull. Soc. Chim. France, **1956**, 577.

Considerazioni sull' applicazione di un particolare metodo di analisi periodale

Nota del prof. **Pio Vittozzi**, *presentata dal socio* **Giuseppe Imbò**

(Adunanza del dì 5 novembre 1960

In un suo recente lavoro, il prof. G. Imbò [1]), attraverso l'analisi dell'agitazione microsismica vesuviana durante il parossismo del marzo 1944, rilevò, tra l'altro, delle variazioni periodiche nell'ampiezza di detta agitazione, con periodo di circa 3^h, da porsi in relazione con oscillazioni delle masse magmatiche nel focolare.

Precisamente, l'Imbò sottopose ad analisi i diagrammi ottenuti al simografo e ne dedusse dei numeri indici dell'attività, proporzionali ai valori medi relativi ad intervalli di tempo successivi, ciascuno di 1^h, e, riportando su un grafico i detti numeri indici, si accorse che essi presentavano una evidente periodicità, con periodo di circa 3^h.

Poichè, d'altro canto, il detto periodo risultava doppio di quello ottenuto da altre osservazioni clinografiche e mareografiche, il prof. Imbò, in un successivo lavoro [2]), ha dimostrato che la diversità dei periodi si spiega con la particolare scelta dell'intervallo di 1^h per il calcolo dei numeri indici. Difatti, riducendo convenientemente l'intervallo, si sarebbero potute mettere in evidenza le oscillazioni di 1^h,5, realizzandosi così la concordanza col periodo dedotto dalle osservazioni mareografiche e clinografiche.

Data la grande importanza della questione, specie nel campo geofisico, dove assai spesso ci si trova di fronte a diagrammi, che occorre analizzare per andare alla ricerca di un eventuale periodo, nè risultandomi trattato l'argomento, mi sono proposto lo studio generale del problema, che forma l'oggetto della presente nota.

* * *

In altre parole si tratta di rispondere al quesito: « Data una funzione sinusoidale di assegnato periodo e considerati i valori medi relativi ad intervalli uguali e consecutivi, essi possono disporsi su una curva periodica di periodo diverso da quello assegnato? Nel caso affermativo, quale legame

---

[1]) G. Imbò. *Oscillazioni a periodo semidiurno lunare nell'attività eruttiva vesuviana*, Atti VIII Conv. A. G. I., Roma, 12-14 febbraio 1959.

[2] G. Imbò. *Oscillazioni a periodo di* 1^h,5 *nell'andamento dell'attività parossistica vesuviana del marzo 1944*, Atti IX Conv. A. G. I., Roma, novembre 1959.

analitico esiste tra il periodo dei valori medi relativi ad una determinata scelta dell'intervallo ed il periodo assegnato? ».

Supponiamo dunque di considerare la funzione:

$$(1) \qquad s = A + s_0 \cos \frac{2\pi}{T} t$$

ossia una grandezza s che vari sinusoidalmente col tempo t, con periodo T, rispetto ad un valore medio A.

Per semplicità, dovendo nel seguito occuparci sempre di valori medi relativi ad assegnati intervalli di t, essendo A costante rispetto a t, assumeremo in particolare:

$$(2) \qquad A = 0$$

e considereremo perciò la funzione:

$$(3) \qquad s = s_0 \cos \frac{2\pi}{T} t$$

Se difatti $A \neq O$, basterà aggiungere A al valore medio calcolato, senza mutare le conclusioni cui perverremo.

Sempre per semplicità, supponiamo che l'intervallo Δt di t, scelto per effettuare i valori medi della (3), sia commensurabile col periodo T. D'altro canto, la considerazione del caso in cui il detto intervallo fosse incommensurabile con T, e cioè il rapporto $\Delta t/T$ fosse espresso da un numero irrazionale e quindi non esprimibile mediante una frazione, avrebbe solo valore teorico, in quanto, in pratica, la misura del detto intervallo sarà espressa sempre mediante un numero razionale, che ne rappresenta un valore approssimato. Dal punto di vista teorico vorrà dire che, in tal caso, i risultati che dedurremo sono da considerarsi esatti solo nell'ambito degli errori sperimentali.

Poniamo dunque:

$$(4) \qquad \Delta t = \frac{m}{n} T$$

essendo m ed n due interi qualunque.

Gli estremi pertanto di uno qualsiasi dei successivi intervalli saranno un valore generico t^* di t e $t^* + \frac{m}{n} T$ ed il valore medio relativo, s_M, sarà dato perciò da:

$$s_M = \frac{n}{mT} \int_{t^*}^{t^* + \frac{m}{n} T} \cos \frac{2\pi}{T} t \cdot dt =$$

(5)

$$= \frac{n}{m\pi} \left(\text{sen} \frac{m}{n} \pi \right) s_0 \cdot \cos \left(\frac{2\pi}{T} t^* + \frac{m}{n} \pi \right)$$

Si desume che, fissato l'intervallo $\frac{m}{n} T$:

a) il valore medio s_M varia al variare dell'estremo inferiore t^* di esso;

b) facendo variare t^* con continuità, il valore medio s_M varia anch'esso sinusoidalmente con lo stesso periodo T, ma rispetto alla funzione data (3) presenta una differenza di fase $\Delta\varphi$ data da:

$$\Delta\varphi = \frac{m}{n} \pi \qquad (6)$$

ed un'ampiezza variata nel rapporto R, dato da:

$$R = \frac{n}{m\pi} \left(\text{sen} \frac{m}{n} \pi \right) \qquad (7)$$

c) qualunque sia il valore t^* scelto per l'estremo inferiore dell'intervallo $\Delta t = \frac{m}{n} T$, il valore medio appartiene alla curva sinusoidale (5) con lo stesso periodo T della curva sinusoidale assegnata (3).

Supponiamo ora di voler effettuare i valori medi relativi ad intervalli consecutivi, ciascuno di ampiezza $\Delta t = \frac{m}{n} T$. Supponendo nullo l'istante iniziale, il che sarà sempre possibile, ciò vorrà dire, nella (5), porre:

$$t^* = K \frac{m}{n} T \qquad (8)$$

dando a K successivamente i valori 0, 1, 2, 3, ... I relativi valori $s_{M,K}$, oltre ad appartenere alla curva sinusoidale (5) di periodo T, apparterranno pure ad una curva sinusoidale di periodo diverso, sicchè, riportati in grafico, potranno « mascherare » l'esistenza di un periodo diverso da quello assegnato?

Innanzitutto è chiaro che va escluso il caso m = n, cioè che il valore medio si estenda all'intervallo di un periodo, nel qual caso, com'è noto,

trattandosi della funzione coseno, il valor medio sarà sempre nullo qualunque sia t^*. Difatti dalla (5) per m = n, si ha:

$$s_M = \frac{1}{\pi} (\text{sen } \pi)\, s_0 \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{T} t^* + \pi\right) =$$

$$= -\frac{1}{\pi} (\text{sen } \pi)\, s_0 \cdot \cos \frac{2\pi}{T} t^* = 0 \qquad (9)$$

qualunque sia il valore di t^*.

Analogamente escluderemo il caso di m multiplo di n (m = pn), in quanto il valor medio verrebbe esteso ad un intervallo pari ad un numero intero p di periodi e sarebbe parimenti nullo per qualunque valore di t^*. Difatti dalla (5), per m = pn, si ha:

$$s_M = \frac{1}{p\pi} (\text{sen} p\, \pi)\, s_0 \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{T} t^* + p\,\pi\right) =$$

$$= \pm \frac{1}{p\,\pi} (\text{sen} p\, \pi)\, s_0 \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{T} t^*\right) = 0 \qquad (10)$$

qualunque sia il valore di t^*; il doppio segno riguarda la parità o disparità di p.

Potremo poi escludere il caso di m > n, in quanto, in tale ipotesi, detto q il quoziente ed r il resto della divisione di m per n, si avrà:

$$\frac{m}{n} = q + \frac{r}{n} \quad (r < n) \qquad (11)$$

e l'integrale esteso all'intervallo $\frac{m}{n}$ T si spezza in due integrali, l'uno esteso all'intervallo qT (q intero), che, per quanto già detto, non dà contributo al valore medio e l'altro esteso all'intervallo $\frac{r}{n}$ T con r < n.

Basterà quindi, senza venir meno alla generalità, considerare il solo caso m < n; anzi, poichè è ovvio che se m non fosse primo con n, la frazione $\frac{m}{n}$ si potrebbe preliminarmente ridurre ai minimi termini, più precisamente basta considerare il caso di m minore di n e primo con n.

L'argomento della funzione coseno nella (5) riassume gli stessi valori quando:

$$\frac{2\pi}{T} t^*_1 + \frac{m}{n}\pi + p\,(2\pi) = \frac{2\pi}{T} t^*_2 + \frac{m}{n}\pi \qquad (12)$$

essendo p un intero qualunque; e, tenendo presente la (8), la (12) è verificata per due valori K_1 e K_2 di K, tali che:

$$(13) \quad \frac{2\pi}{T} K_1 \frac{m}{n} T + \frac{m}{n} \pi + p(2\pi) = \frac{2\pi}{T} K_2 \frac{m}{n} T + \frac{m}{n} \pi$$

cioè:

$$(14) \quad K_1 + p \frac{n}{m} = K_2$$

e poichè per ipotesi n è primo con m e d'altro canto K_1 e K_2 sono due interi, la (14) è soddisfatta se e solo se p è multiplo di m, ossia se:

$$(15) \quad p = \sigma m \qquad (\sigma \text{ intero})$$

In altre parole l'argomento della funzione coseno nella (5) e quindi il valore medio s_M riassume lo stesso valore assunto per

$$(16) \quad t_1^* = K_1 \frac{m}{n} T$$

per ogni altro t_σ^* dato da:

$$(17) \quad t_\sigma^* = (K_1 + \sigma n) \frac{m}{n} T = K_1 \frac{m}{n} T + \sigma (mT)$$

Ossia i valori medi della (3) relativi ad intervalli consecutivi uguali, ciascuno di ampiezza $\Delta t = \frac{m}{n} T$, con m minore e primo con n, oltre ad appartenere alla curva sinusoidale di periodo T, appartengono pure alla curva sinusoidale di periodo mT e mascherano quindi un periodo mT.

Ritornando ai lavori del Prof. Imbò, infatti, poichè $T = 1^h,5$, e $\Delta t = 1^h = \frac{2}{3} T$, i valori medi calcolati appartenevano anche alla curva sinusoidale di periodo 2T (m = 2), cioè di periodo 3^h.

Va considerato a parte, sebbene rientri nella regola generale, il caso $\frac{m}{n} = \frac{1}{2}$. In questa ipotesi i successivi valori medi $s_{M,K}$, risultano dati da:

$$(18) \quad s_{M,K} = \frac{2 s_0}{\pi} \cos\left[(2K + 1) \frac{\pi}{2}\right]$$

e risultano perciò tutti nulli; essi però si ottengono per valori di t differenti tra loro di $\frac{T}{2}$ e per essi si può sempre far passare una sinusoide di periodo T.

A titolo di esempio supponiamo $\frac{m}{n} = \frac{7}{8}$. In base a quanto si è detto i valori medi si dovranno disporre su di una curva sinusoidale di periodo 7T.

Risulta in questo caso:

$$(19) \qquad s_{M,K} = \frac{8 s_0}{7\pi} \left(\text{sen } \frac{7}{8}\pi\right) \cdot \cos\left|(2K+1)\frac{7}{8}\pi\right|$$

Prescindendo dall'ampiezza e chiamando α l'argomento della funzione coseno nella (19), si ha il quadro riportato nella seguente Tabella I.

TABELLA I.

K	α	$\cos\alpha$
0	$\frac{7}{8}\pi$	$-\cos 22^0,5$
1	$3\left(\frac{7}{8}\pi\right)$	$-\cos 67^0,5$
2	$5\left(\frac{7}{8}\pi\right)$	$+\cos 67^0,5$
3	$7\left(\frac{7}{8}\pi\right)$	$+\cos 22^0,5$
4	$9\left(\frac{7}{8}\pi\right)$	$+\cos 22^0,5$
5	$11\left(\frac{7}{8}\pi\right)$	$+\cos 67^0,5$
6	$13\left(\frac{7}{8}\pi\right)$	$-\cos 67^0,5$
7	$15\left(\frac{7}{8}\pi\right)$	$-\cos 22^0,5$
8	$17\left(\frac{7}{8}\pi\right)$	$-\cos 22^0,5$
9	$19\left(\frac{7}{8}\pi\right)$	$-\cos 67^0,5$
10	$21\left(\frac{7}{8}\pi\right)$	$+\cos 67^0,5$
11	$23\left(\frac{7}{8}\pi\right)$	$+\cos 22^0,5$
12	$25\left(\frac{7}{8}\pi\right)$	$+\cos 22^0,5$

I dati della Tabella sono riportati nella figura 1, da cui chiaramente emerge la periodicità 7T.

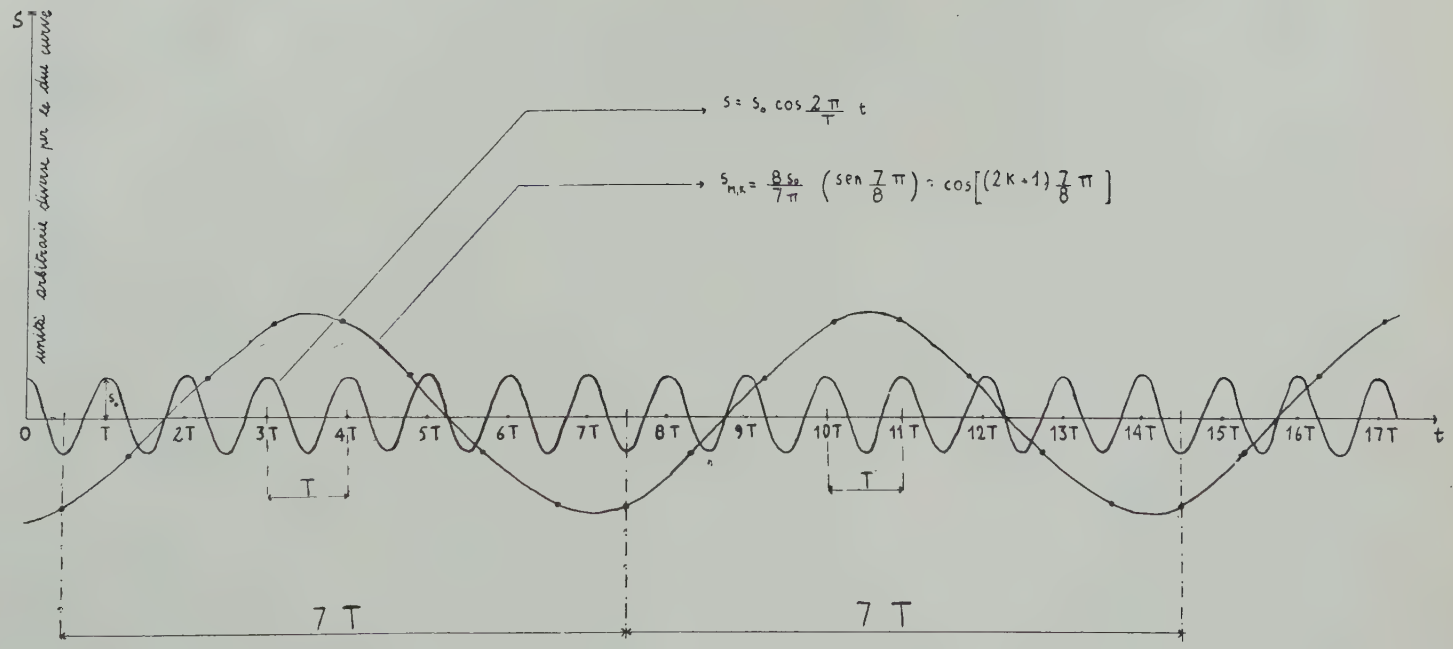

S
unités arbitraires suivant un axe au choix
$S = S_0 \cos \frac{2\pi}{T} t$
$S_{n,k} = \frac{8 S_0}{7\pi} \left(\operatorname{sen} \frac{7}{8}\pi\right) \cos\left[(2k+1)\frac{7}{8}\pi\right]$
S_0
0
T
2T
3T
4T
5T
6T
7T
8T
9T
10T
11T
12T
13T
14T
15T
16T
17T
t
T
T
7 T
7 T

Fig. 1.

° ° °

Come si vede bisogna essere molto cauti nella ricerca di un eventuale periodo col metodo su esposto, nel senso che facilmente si potrebbe esser tratti in inganno, supponendo presente un certo periodo, mentre è presente un periodo sottomultiplo di quello trovato.

Si può però affermare che:

1°) riscontrando un certo periodo col quale si succedono i valori medi calcolati, il fenomeno esaminato è certamente periodico con periodo uguale a quello dedotto o suo sottomultiplo, ma certo non maggiore;

2°) poichè se l'intervallo di tempo a cui si estende il calcolo del valor medio è $\frac{m}{n}$ T, con m minore di n e primo con n, il periodo apparente è mT, esso potrà risultare tanto maggiore di quello reale T, quanto maggiore è n.

Da un punto di vista prettamente applicativo il metodo, non conoscendo il periodo T e non potendo quindi a priori stabilire l'intervallo scelto quale frazione rappresenti del periodo, può presentarsi molto laborioso, se non si è particolarmente fortunati nella scelta dell'intervallo.

E' chiaro infatti che in casi particolari la ricerca del periodo riesce agevole e sicura. Ad esempio se, qualunque sia n, risultasse m = 1, si verificherebbe che la scelta dell'intervallo fornirebbe direttamente il periodo cercato e la conferma di aver dedotto il vero periodo T si avrebbe nel fatto che scegliendo un intervallo pari ad 1/r di quello assunto, il periodo con cui si succederebbero i valori medi resterebbe invariato e sempre uguale a T.

Se, come altro caso particolare, risulta che, qualunque sia n, m è primo, allora riducendo via via l'intervallo ad 1/2, 1/3, 1/4, ... del valore primitivo, il periodo resterebbe sempre mT per (m — 1) tentativi (compreso l'iniziale), per poi diventare T all'emmesimo e ridiventare mT all'(m + 1).mo e così via. Di conseguenza se m risulta piccolo bastano pochi tentativi per raggiungere lo scopo.

Il caso ovviamente più complesso ed in generale più laborioso è quello in cui m non è primo ed è diverso da 1. In tal caso risulterà:

$$m = p^{\alpha} \cdot q^{\beta} \cdot r^{\gamma} \ldots \ldots \tag{20}$$

Evidentemente la scelta di un tale intervallo ci darà, come al solito, un periodo mT. Ma considerando 1/s dell'intervallo scelto, dove s è un numero primo, se il periodo diventa anch'esso 1/s vorrà dire che m contiene il fattore s e lo contiene tante volte, quante volte il periodo si riduce successivamente ad 1/s, man mano che riduciamo ad 1/s l'intervallo scelto. Così si potrà risalire ai fattori primi in cui m si scompone coi relativi e-

sponenti, cioè si potrà dedurre m e, in definitiva, T. Il lavoro risulterà tanto più lungo e fastidioso, quanto più numerosi saranno i fattori primi in cui m si scompone e quanto più elevati saranno i relativi esponenti. Di conseguenza, da un punto di vista pratico applicativo, quando non si giunge dopo pochi tentativi al risultato, la cosa migliore è quella di cambiare l'intervallo di partenza, nella speranza di essere più fortunati. In genere poi il geofisico potrebbe all'atto pratico avere buone ragioni per sospettare la eventuale presenza di alcuni periodi; in questo caso il metodo esposto gli fornirebbe la certezza della presenza o meno di essi.

Ritornando ancora ai citati lavori del Prof. Imbò, se l'intervallo di $1^h = \frac{2}{3}$ T aveva mostrato una periodicità apparente di 2T ($= 3^h$); la scelta di un intervallo diverso ($15^m = \frac{1}{6}$ T) ha con un solo tentativo fornito il vero periodo, risultando m = 1.

Napoli, Istituto di Fisica Terrestre dell'Università, 4 agosto 1960.

Riassunto. — Si descrive un particolare metodo di analisi periodale, già applicato in alcuni suoi lavori dal Prof. Imbò, consistente nella ricerca del periodo mediante la periodicità con cui si susseguono i valori medi relativi ad intervalli di tempo uguali e consecutivi, la cui ampiezza risulti una certa frazione dell'eventuale periodo esistente. Si discute sugli inconvenienti del metodo e si danno suggerimenti utili per la pratica applicazione di esso.

Summary. — The Author describes a particular method of periodical analysis, already applied by Prof. Imbò in some other papers. This method deals with the research of the expected period by inquiring the periodical sequence of the mean values of equal and successive temporal intervals having an amplitude equal to a certain rate of the expected period. Some inadequalies of the metod are discussed by the Author, who suggests practical ways for its application.

Struttura e biogenesi delle melanine (*)

Nota del dott. **Mario Piattelli** *e del socio corr.* **Rodolfo A. Nicolaus**

(Adunanza del dì 3 dicembre 1960)

In un precedente lavoro [1] venne riferito sullo studio analitico della sepiomelanina per la quale si calcolò una formula molto vicina a $[(C_8H_3O_2N)_5COOH]_x$.

Accettando, sia pure solo parzialmente, lo schema della melanogenesi, il pigmento poteva essere considerato come un polimero costituito da unità indolchinoniche, alcune delle quali portanti un carbossile.

Poichè non si poteva escludere che la melanina si fosse parzialmente decarbossilata nel corso della purificazione, si è messo a punto un diverso metodo che evita l'uso di temperature elevate e che si avvale delle seguenti operazioni:

1. Dialisi contro acqua distillata.
2. Lavaggio con HCl 1%.
3. Digestione per 370 ore con HCl conc.
4. Essiccamento in alto vuoto a temperatura ambiente.

La melanina così ottenuta contiene ancora piccole quantità di materiale estraibile con HCl conc. a caldo (2-3%) costituito prevalentemente da aminoacidi.

Quantità notevoli di ioni Ca^{++} e Mg^{++} sono presenti nelle acque di lavaggio con HCl 1%; poichè tali ioni non si ritrovano nelle acque di dialisi, si può ragionevolmente dedurre che essi fanno parte del prodotto naturale.

Campioni del pigmento purificato nelle condizioni sopraddette sono stati analizzati in paragone con campioni ottenuti eseguendo la purificazione a caldo secondo il metodo descritto in precedenza [1].

Le analisi mostrano chiaramente che questi ultimi hanno subito una parziale decarbossilazione **).

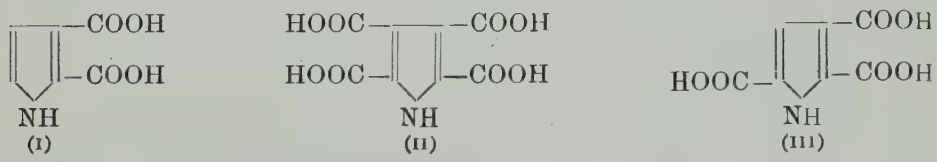
---

*) La presente nota fa parte di una ricerca eseguita con il contributo del National Cancer Institute, Grant C. 5220, Public Health Service, U.S.A. - Maggiori dettagli verranno forniti quanto prima.

**) Si è anche osservato che la sepiomelanina trattata con HCl ne lega piccole quantità (2-3 %). La capacità della melanina di fissare anioni e cationi, nonchè la relativa facilità con la quale essa subisce parziale decarbossilazione, possono spiegare le notevoli discordanze tra i dati analitici riportati in letteratura.

Prova diretta della possibilità da parte della melanina di perdere carbossili è stata ottenuta riscaldando la medesima a 140°-150°C: in queste condizioni si svolge anidride carbonica in ragione del 8-9% in peso.

Assai significativo è risultato il confronto cromatografico tra i prodotti di ossidazione con $KMnO_4$ della melanina purificata in condizioni blande e quelli della stessa sottoposta a riscaldamento a 140-150°C: nel primo caso si sono ottenute, accanto a tracce degli acidi 2,3-pirroldicarbonico (I) e 2,3,4,5-pirroltetracarbonico (II), quantità relativamente notevoli di acido 2,3,5-pirrol-



tricarbonico (III); nel secondo caso l'acido (III) era nettamente diminuito, mentre (I) si ritrovava in quantità non più trascurabili.

Questi risultati confermano l'ipotesi che l'acido (III) derivi essenzialmente da quelle unità indolchinoniche che portano un carbossile in posizione 2 e che l'acido (I) si formi dalle stesse unità dopo decarbossilazione; meno chiaro risulta il significato strutturistico dell'acido (II) che deve derivare da unità sostituite nelle posizioni 2 e 3.

La melanina purificata a freddo mostra un contenuto di idrogeno maggiore di quello calcolabile per una struttura indolchinonica, essendo i dati analitici in buon accordo per la formula $[—C_8H_5O_2N—C_8H_4O_2N \cdot COOH—]_x$ (trovato: C % 60,9; H % 3,4; N % 8,5; O % 27,1. Calcolato: C % 60,4; H % 3,0; N % 8,3; O % 28,4).

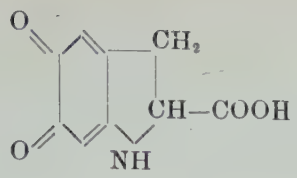
Analoga osservazione era già stata fatta nel corso dello studio del pigmento purificato a caldo.

Per quanto non sia ancora possibile stabilire con assoluta certezza la distribuzione media dei carbossili nel polimero, non potendosi escludere che anche eseguendo la purificazione in condizioni blande una parte di essi vada perduta, i dati riportati permettono interessanti osservazioni circa la biogenesi del pigmento.

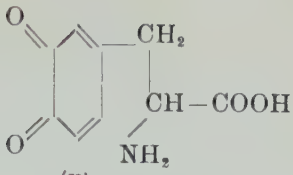
Poichè nella borsa di seppia è già stata dimostrata la presenza di una tirosinasi, è accettabile l'ipotesi che la tirosina sia il precursore della sepiomelanina, ma lo schema della melanogenesi, almeno per quanto riguarda il particolare pigmento in esame, deve essere necessariamente modificato.

Infatti si deve escludere per evidenti motivi che dalla tirosina si giunga fino al 5,6-indolchinone e che sia quest'ultimo il monomero da cui derivi il pigmento (ipotesi questa fino ad oggi ritenuta valida).

Ne risulta che la polimerizzazione deve avvenire al livello del dopacromo (IV) o del dopachinone (V):



(IV)

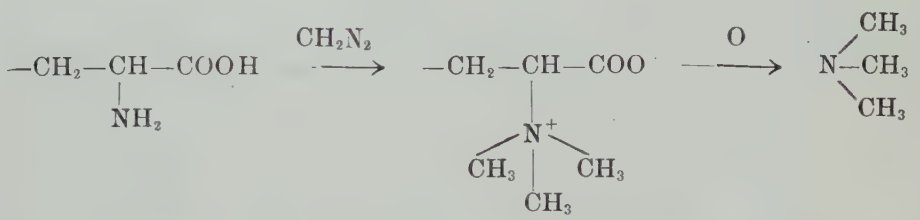


(V)

Da (V) dovrebbe aver luogo un polimero contenente catene alifatiche a struttura di α-amminoacido.

Allo scopo di mettere in evidenza l'eventuale presenza di aggruppamenti di questo tipo la sepiomelanina, dopo metilazione con diazometano, è stata ossidata con $KMnO_4$ e i prodotti volatili basici sono stati analizzati con la cromatografia in fase gassosa.

È stato possibile mettere in evidenza solo ammoniaca e monometilammina. Se fossero state presenti catene del tipo $—CH_2—CH(NH_2)—COOH$ si sarebbe dovuto trovare trimetilammina formatasi secondo lo schema seguente:



Dovendo quindi escludere la diretta polimerizzazione del dopachinone, resta come unica possibilità la partecipazione alla polimerizzazione del dopacromo, dal quale si formerebbe la melanina con un processo più o meno esteso di decarbossilazione.

Ulteriori studi sono comunque indispensabili per chiarire meglio questo nuovo aspetto della melanogenesi.

Istituto di Chimica organica dell'Università di Napoli.

Riassunto. — La sepiomelanina è un pigmento di natura acida per la presenza di numerosi carbossili. Nella borsa essa si trova sotto forma di sale di Ca e Mg accanto a sostanze proteiche che possono essere allontanate facilmente per azione dell'HCl conc. a freddo. La sepiomelanina è capace di legare sia anioni che cationi. Nuovi risultati analitici ottenuti da campioni di sepiomelanina purificata in modo blando indicano che essa è costituita da unità diidroindolchinoniche carbossilate con almeno un —COOH ogni 2 unità. Dal punto di vista biologico ciò significa che lo schema della melanogenesi è solo parzialmente valido e che l'unità polimerizzante è probabilmente il 2-carbossi-2,3-diidroindol-5,6-chinone più comunemente noto col nome di dopacromo. Una ricerca per chiarire questo nuovo aspetto della melanogenesi è in corso.

Summary. — Sepiomelanin from *Sepia officinalis* is an acidic pigment which contains many carboxylic groups. It is present in the ink sack of the animal as Mg and Ca salt. Proteins can be removed from the ink sack content by cold concentrated HCl. Purified sepiomelanin is able to combine to cations and, to a less extent, to anions; by heating CO_2 is evolved. New analytical data obtained from samples of melanin purified in different conditions (mild temperature) suggest that the pigment is formed of dihydro-indolequinone units with many carboxylic groups (at least one group per each two units). Owing to the presence of a tyrosinase in the ink sack, it is suggested that 2-carboxy-2,3-dihydroindole-5,6-quinone (dopachrome) and not 5,6-indolequinone is the monomer which is involved in the melanogenesis of cuttlefish. Researchs on this new aspect of melanogenesis are in progress.

BIBLIOGRAFIA.

[1] R. A. Nicolaus, M. Piattelli, G. Narni. *Sulla struttura della sepiomelanina.* Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat., s. 4ª, vol. XXVII, 1. Napoli, 1960.

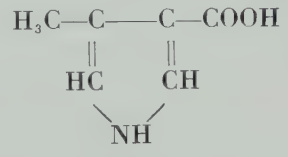
Sugli acidi pirrolcarbonici.

Nota XIX. Azione dell'acqua ossigenata sull'acido 3-metil-4-pirrolcarbonico *)

Nota della prof. **Rachele Scarpati** *e del dott.* **Vincenzo Dovinola**
presentata dal socio corrispondente **Rodolfo A. Nicolaus**

(Adunanza del dì 3 dicembre 1960)

Nel corso di uno studio inteso a stabilire il comportamento alla ossidazione degli acidi C-metilpirrolici, con particolare riferimento alla resistenza di detti composti in relazione alla loro struttura [1]), è stato osservato che l'acido 3-metil-4-pirrolcarbonico (I) mentre viene quasi completamente demolito dal $KMnO_4$ in ambiente alcalino, per azione della H_2O_2 in presenza di Na_2CO_3 si trasforma, con buona resa, in un solido bianco a carattere acido a p.f. 217° con dec., che per metilazione con diazometano in soluzione alcoolico-eterea fornisce un monometossiderivato a p.f. 151-154°.



(I)

Dato che l'ossidazione con H_2O_2 in presenza di piridina di alcuni derivati 3-sostituiti del pirrolo (II) determina la formazione della miscela dei due pirroloni-2 isomeri (III) e (IV) [2]) (Schema A), era prevedibile che la ossidazione dell'acido (I) con H_2O_2 in presenza di Na_2CO_3 avesse decorso analogo.

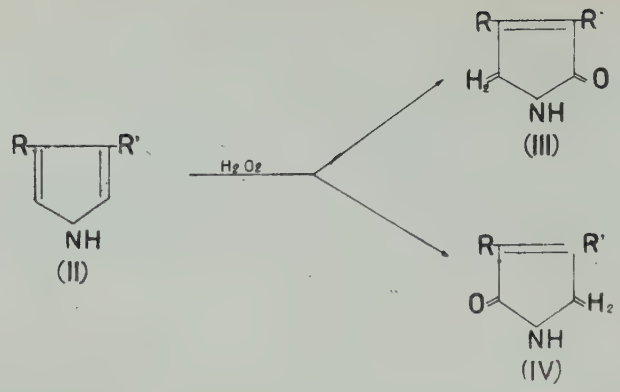
---

*) Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R.

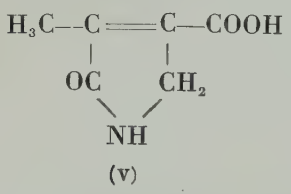
1) Nicolaus R. A., Scarpati R., Forino C. *Sugli Acidi Pirrolcarbonici.* Nota X. *Ossidabilità degli Acidi Metilpirrolici.* Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat., [4], **26**, 51 (1959).

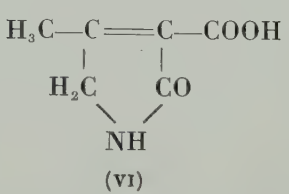
2) L'ossidazione è stata generalmente effettuata su dialchilderivati del pirrolo [Fischer H., Yoshioka T., Hartmann P. *Synthese des 2,4-dimethyl-3-äthyl-5-oxypyrrols, sowie neue Synthese der Xanthobilirubinsäure bzw. der Bilirubinsäure.* Z. Physiol. Chem., **212**, 146 (1932). Cfr. anche Referenze 4)] o su derivati alchilpropionici del pirrolo [Fischer H., Lautsch W. *Teilsynthese von Methylphäophorbid a und Methylphäophorbid b.* Ann., **528**, 273 (1937)] nei quali l'influenza del carbossile è annullata dalla catena idrocarburica interposta fra questo e il nucleo pirrolico. I composti così ottenuti sono stati considerati per lungo tempo degli α-ossipirroli, ma il loro comportamento induce a pensare che l'equilibrio tautomerico sia piuttosto spostato verso la forma pirrolonica [Cfr. Referenza 4)].

SCHEMA A.



Conformemente alle previsioni il prodotto a p.f. 217° dec. fornisce dati analitici corrispondenti ad una formula bruta $C_6H_7O_3N$, ma si è potuto accertare, in base all'analisi cromatografica dell'acido grezzo in quattro diverse miscele di solventi che, nel caso in esame, per ossidazione con H_2O_2 in presenza di Na_2CO_3 si ottiene un composto singolo e non la attesa miscela dei due isomeri 3-metil-4-carbossipirrolone-2 (V) e 4-metil-3-carbossipirrolone-2 (VI) [3]).





Allo scopo di stabilire quale delle due strutture (V) o (VI) era da attribuire all'acido in questione ne abbiamo effettuato la decarbossilazione ottenendo un solido bianco, a carattere neutro ed a p.f. 94-95°, che all'analisi ha dato risultati corrispondenti a quelli di un metilpirrolone. Poichè il 4-metilpirrolone-2, già descritto da Plieninger [4]), presenta un p.f. 112-113° appariva probabile che il prodotto a p.f. 94-95°, da noi ottenuto, fosse il 3-metilpirrolone-2 (XIII). Per averne la definitiva conferma abbiamo identificato con punto di fusione in miscela e comportamento cromatografico il pirrolone

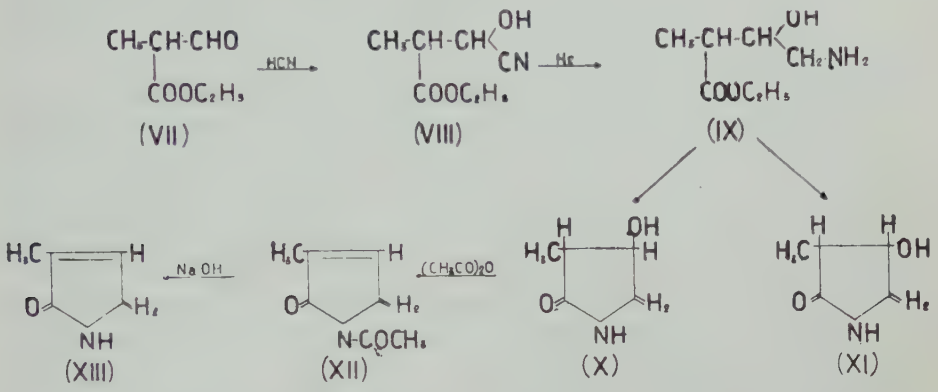
---

[3]) L'analisi cromatografica nelle 4 miscele di solventi è, a nostro avviso, sufficiente ad escludere detta miscela. Dalla diversa struttura molecolare dei due isomeri deriva, infatti, un differente grado di polarità che conferisce ad essi un comportamento cromatografico chiaramente differente (Lederer E. *Chromatographie en Chimie Organique et Biologique*, Vol. II. Masson et Cie Paris VI, 1960, pag. 239).

[4]) Plieninger H., Decker M. *Eine neue Synthese für Pyrrolone, insbesondere für « Isooxyopsopyrrol » und « Isooxyopsopyrrolcarbonsäure »*. Ann., **598**, 198 (1956).

ottenuto dalla decarbossilazione con quello preparato seguendo lo Schema B. Detto schema è analogo a quello suggerito da Plieninger per la preparazione del 4-metilpirrolone-2.

SCHEMA B.



Ad ulteriore conferma che dalla ossidazione con H_2O_2 dell'acido (I) si generi un solo isomero abbiamo proceduto alla decarbossilazione del prodotto grezzo ed abbiamo effettuato la cromatografia del decarbossilato senza eseguire alcuna purificazione. Anche in questo caso, in quattro diverse miscele di solventi, il prodotto si è rivelato come un individuo singolo.

Il fatto che il pirrolo (I), a differenza di quelli studiati in precedenza, dia origine ad un solo isomero pirrolonico e le osservazioni fatte nel corso dello studio citato [1]), ci hanno indotto ad indagare sul meccanismo della reazione di ossidazione con H_2O_2, in ambiente alcalino, dei pirroli β-sostituiti.

Bunton e Minkoff [5]), a proposito della epossidazione di chetoni α,β-insaturi con H_2O_2 in ambiente alcalino, suggeriscono l'intervento dell'anione $(O—OH)^-$:

$$H_2O_2 + OH^- \rightleftarrows HO_2^- + H_2O$$

e un meccanismo analogo è consigliato da altri autori [6]) per l'epossidazione di composti simili con t.butilperossido in ambiente alcalino. Questo meccanismo non è però applicabile al caso in esame in quanto tutti gli acidi C-metilpirrolici nei quali la posizione dei sostituenti è tale da rendere poco probabile una densità elettronica relativamente alta su uno degli atomi di

---

[5]) Bunton C. A., Minkoff G. J. *The Oxidation of α,ß-unsatured Ketones with Alkaline Hydrogen Peroxide.* J. Chem. Soc., **1949**, 665.

[6]) Yang N. C., Finnegan R. A. *A New Method for the Epoxidation of α,ß-unsaturated Ketones.* J. Am. Chem. Soc., **80**, 5845 (1958).

carbonio in posizione α resistono all'azione ossidante della H_2O_2 in presenza di Na_2CO_3 [1]) ed inoltre l'acido (I) subisce l'ossidazione nella posizione 2, influenzata dal sostituente che respinge gli elettroni, mentre non viene attaccato sulla posizione 5 influenzata dal sostituente elettron-attraente. D'altra parte una ossidazione nucleofila dovuta agli ioni HO_2^- sarebbe da escludere dato il pH della soluzione usata: infatti la dissociazione della H_2O_2 nel senso descritto sembra possibile solo in ambiente fortemente alcalino [7]), mentre l'acido (I) è stato da noi ossidato in Na_2CO_3 2N.

Poichè la reattività chimica della H_2O_2 dipende dal fatto che il legame covalente O-O è un legame debole il quale si scinde facilmente e può dar luogo o ad una coppia di radicali $\cdot OH$, oppure ad un anione stabile $(:OH)^-$ ed un catione reattivo $(OH)^+$ [8]), si può pensare che nel caso della ossidazione dei pirroli intervenga o un meccanismo radicalico o un meccanismo elettrofilo.

Dato che la sostituzione radicalica di un nucleo aromatico monosostituito avviene sempre in orto-para *indipendentemente dal tipo di sostituente* originariamente presente [9]), il fatto che i derivati β-dialchilsostituiti del pirrolo per ossidazione con H_2O_2 in ambiente alcalino portino ad ambedue gli isomeri, mentre l'acido (I) conduce esclusivamente all'acido (V), permette di considerare improbabile che la reazione di ossidazione con H_2O_2 dei derivati β-sostituiti del pirrolo proceda con meccanismo radicalico. Questa ipotesi è avvalorata dal fatto che la ossidazione nel caso in esame procede in assenza di catalizzatori o di radiazioni, mentre Milas e coll. [10]) hanno riscontrato che la H_2O_2 reagisce con estrema lentezza con composti insaturi quali l'alcool allilico, l'acido crotonico, l'acido maleico in soluzione acquosa a meno di non irradiare la miscela di reazione con luce ultravioletta o addizionare ad essa ossidi di metalli quali osmio, vanadio, cromo e inoltre altri Autori [11]), per la ossidrilazione dei nuclei aromatici ed in particolare dei fe-

---

[7]) Gli autori usano alcali acquosi privi di CO_2.

[8]) Gilman H. *Organic Chemistry an Advanced Treatise.* Vol IV. Wiley J. e Sons, Inc., New York, 1953, pag. 1154.

[9]) Wheland G. *A Quantum Mechanical Investigation of the Orientation of Substituents in Aromatic Molecules.* J. Am. Chem. Soc., **64**, 900 (1942).

[10]) Milas N. A., Sussman S. *The Hydroxylation of the Double Bond.* J. Am. Chem. Soc., **58**, 1302 (1936).

Milas N. A., Kurz P. F., Anslow W. P. *The Photochemical Addition of Hydrogen Peroxide to the Double Bond.* J. Am. Chem. Soc., **59**, 543 (1937).

[11]) Loebl H., Stein G., Weiss J. *Hydroxylation of Nitrobenzene.* J. Chem. Soc., **1949**, 2074.

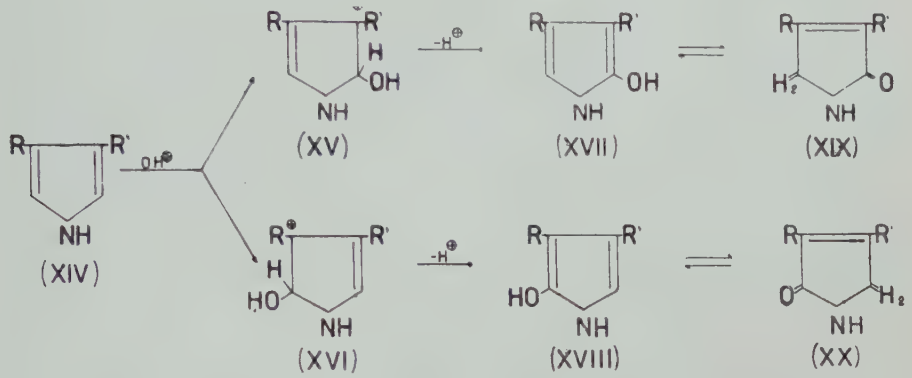
Stein G., Weiss J. *Some Free-radical Reactions of Phenol. The Action of the Hydrogen Peroxide-Ferrous Salt Reagent and of X-Rays on Aqueous Solution of Phenol.* J. Chem. Soc., **1951**, 3265.

Johnson G. R. A., Stein G. e Weiss J. *Some Free-radical Reactions of Chloroben-*

noli [12]), hanno usato H_2O_2 in presenza di $FeSO_4$.

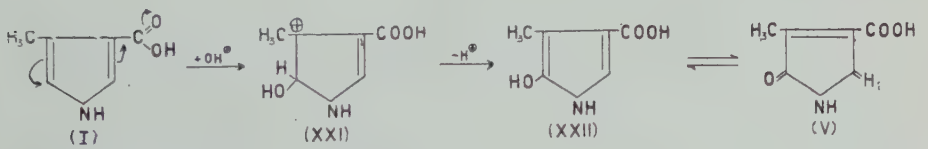
L'ossidazione con H_2O_2 dei pirroli β-sostituiti in base al meccanismo elettrofilo procederebbe secondo lo Schema C e sarebbe chiaramente influenzata dal tipo di sostituenti presenti. L'intervento del catione reattivo OH^+ è stato consigliato per alcune reazioni condotte in ambiente acido [8]), e, benchè

SCHEMA C.



sembri alquanto singolare che anche in ambiente alcalino sia possibile questa dissociazione eterolitica dell'H_2O_2, il suo intervento permette di spiegare il comportamento degli acidi C-metilpirrolici all'ossidazione con H_2O_2 in presenza di Na_2CO_3 e la ragione per cui l'acido (I), a differenza dei derivati β-dialchilsostituiti del pirrolo, dia luogo esclusivamente all'acido (V). Nello Schema D viene messo in evidenza come la posizione 5 dell'acido (I) sia disattivata dal carbossile in 4 rispetto ad un attacco elettrofilo da parte dello OH^+ ed inoltre come l'attacco nella posizione 2 sia favorito anche ad opera del gruppo metilico in 3.

SCHEMA D.



Concludendo, possiamo escludere che la reazione di ossidazione con H_2O_2 in ambiente alcalino dei derivati pirrolici β-sostituiti sia del tipo nu-

---

zene. The Action of the Hydrogen Peroxide-Ferrous Salt Reagent and of X-Rays on Aqueous Solutions of Chlorobenzene. J. Chem. Soc., 1951, 3275.

[12]) Come è noto, il comportamento dei pirroli è molto simile a quello dei fenoli [Elderfield R. *Heterocyclic Compounds,* Vol. I. Wiley J. e Sons, Inc., New York, 1950, pag. 285].

cleofilo e, per quanto non si possa asserire che non intervenga un meccanismo radicalico, sembra più probabile che essa proceda con meccanismo elettrofilo.

PARTE SPERIMENTALE.

Ossidazione con H_2O_2 dell'acido 3-metil-4-pirrolcarbonico (I): *3-metil-4-carbossipirrolone-2* (V).

mg 500 dell'acido pirrolico (I) [13]) vengono sciolti in 2,5 cc di Na_2CO_3 2N. Si aggiunge 1 cc di perneozonio Erba diluito 1:1 con acqua distillata. Dopo 6 ore si aggiunge ancora 1 cc di perneozonio alla stessa concentrazione e, trascorse 14 ore dalla seconda aggiunta, si diluisce con 2 cc di H_2O. Per acidificazione con HCl conc. si ottengono mg 450 di un solido leggermente colorato in giallo che cristallizza da alcool in aghi bianchi a p.f. 217° con dec.. Il prodotto, pochissimo solubile in etere, benzolo, cloroformio, è abbastanza solubile in acetato di etile e può essere cristallizzato anche da acqua e da diossano; non dà colorazione con $FeCl_3$. Analisi:

	trov. %:	C 51,08;	H 5,19;
per $C_6H_7O_3N$	calc. :	51,06;	5,00.

La soluzione alcoolica del prodotto grezzo è stata portata su carta Whatmann n° 1. I cromatogrammi ottenuti usando come fasi mobili 4 diverse miscele di solventi e rivelati con il metodo di Rydon [14]) presentano una sola macchia. Gli Rf sono riportati nella Tabella 1.

TABELLA 1.

Propanolo-Ligroina 80/90° - Acqua-Acido Acetico (7 : 10 : 1 : 1)	Rf 0,57
Butanolo-Acqua-Acido Acetico (4 : 5 : 1)	Rf 0,69
Propanolo-Ligroina 80/90° - Acqua-Acido Acetico (5 : 10 : 1 : 1)	Rf 0,39
Etile Acetato-Ligroina 80/90° - Acqua-Acido Acetico (5 : 5 : 1 : 1)	Rf 0,42

mg 150 dell'acido (V), sospesi in 10 cc di etanolo, vengono addizionati di una soluzione eterea di CH_2N_2; con il procedere della reazione il solido

---

[13]) Nicolaus R. A., Mangoni L. *Sugli acidi pirrolcarbonici.* Nota III. *Su alcuni nuovi acidi derivati dal 2-bromo-3,5-dicarbetossi-4-metilpirrolo.* Gazz. Chim. Ital., **85**, 1378 (1955).

[14]) Al metodo suggerito [Rydon N. H., Smith P. W. *A New Method for the Detection of Peptides and Similar Compounds on Paper Chromatograms.* Nature, **169**, 922 (1952)] è stata apportata qualche modifica; il cromatogramma asciutto è stato esposto ai vapori di cloro, ottenuti mescolando 50 cc di una soluzione satura di $KMnO_4$ e 50 cc di HCl al 18%, in una vasca chiusa del volume di 20 litri per 30 minuti. Indi è stato lasciato all'aria per 20 minuti e infine spruzzato con la soluzione ottenuta mescolando nel rapporto 5 : 1 una soluzione satura di Benzidina in Acido Acetico al 10% e una soluzione di KI 0,1 N.

passa in soluzione e si continua l'aggiunta del CH_2N_2 fino a persistente colorazione gialla. Dopo alcune ore, per allontanamento a pressione ridotta del reattivo in eccesso e dei solventi, si ottiene un solido bianco che si riprende con acetato di etile. La soluzione, lavata rapidamente con Na_2CO_3 2N, viene seccata su $MgSO_4$ anidro. L'allontanamento del solvente a bassa pressione provoca la separazione di mg 100 di 3-metil-4-carbometossipirrolone-2 poco solubile in etere, solubile in alcool, che per cristallizzazione da acqua si presenta in aghi a p.f. 151-154°. Il prodotto, cristallizzabile anche da benzolo o da diossano, può essere purificato per sublimazione. Non dà colorazione $FeCl_3$ e in presenza di NaOH 2N viene saponificato in pochi minuti a temperatura ambiente; la soluzione alcalina si colora in giallo e per acidificazione lascia precipitare l'acido di partenza. Detta saponificazione si verifica, benchè in un tempo maggiore, anche in presenza di Na_2CO_3 2N. Analisi:

	trov. % :	C 54,94 ;	H 5,93 ;	N 9,04 ;	OCH_3 20,07 ;
per $C_7H_9O_3N$	calc. :	54,19 ;	5,85 ;	9,03 ;	20,00.

3-metilpirrolone-2 (XIII): *per decarbossilazione dell'acido* (V).

In una provetta di 20 cm di altezza e un cm di diametro vengono posti mg 100 dell'acido pirrolico (V). Si riscalda un bagno ad olio di silicone a 210° e, mentre la temperatura continua a salire lentamente, vi si immerge il fondo della provetta. Allorchè la temperatura del bagno raggiunge i 230° comincia la decarbossilazione; si collega allora la provetta ad una pompa ad olio realizzando una depressione di 0,4 mm e si fa in modo che la temperatura del bagno resti pressocchè costante. Quando la decarbossilazione è terminata (15-20 minuti) si riscalda ancora per qualche minuto, indi si fa raffreddare e si asporta con una spatola il prodotto bianco che si trova sublimato a metà altezza della provetta (mg 30). Immediatamente al di sopra della zona riscaldata si ritrovano piccole quantità di un sublimato giallo che, analizzato cromatograficamente, viene facilmente identificato come acido (V).

Il pirrolone (XIII) è una sostanza neutra, solubile in acqua, abbastanza solubile nei comuni solventi organici ad eccezione dell'etere di petrolio e del tetracloruro di carbonio dai quali cristallizza in aghi a p.f. 94-95°. Non dà colorazione con $FeCl_3$. Analisi:

	trov. % :	C 62,03 ;	H 7,33 ;	N 14,44 ;
per C_5H_7ON	calc. :	61,84 ;	7,27 ;	14,42.

La soluzione alcoolica del prodotto ottenuto dalla decarbossilazione dell'acido (V) non cristallizzato è stata portata su carta Whatmann n° 1. I cromatogrammi ottenuti usando come fasi mobili 4 diverse miscele di solventi

e rivelati con il metodo di Rydon [14]) presentano una sola macchia. Gli Rf di (XIII) sono riportati nella Tabella 2.

TABELLA 2.

Propanolo-Ligroina 80/90° - Acqua-Acido Acetico (7 : 10 : 1 : 1)	Rf 0,69
Butanolo-Acqua-Acido Acetico (4 : 5 : 1)	Rf 0,77
Propanolo-Ligroina 80/90° - Acqua-Acido Acetico (5 : 10 : 1 : 1)	Rf 0,58
Etile Acetato-Ligroina 80/90° - Acqua-Acido Acetico (5 : 5 : 1 : 1)	Rf 0,68

3-metilpirrolone-2 (XIII): *per sintesi a partire dal 2-formilpropionato di etile* (VII).

Cianidrina del 2-formilpropionato di etile (VIII): Su gr 10 del formilpropionato (VII) [15]), contenuti in un pallone munito di imbuto a rubinetto, agitatore meccanico e tubo di sviluppo, si fa gocciolare, a temperatura ambiente, la soluzione acquosa satura di gr 8 di $NaHSO_3$. Terminata l'aggiunta in circa 20 minuti si tiene in agitazione ancora per tre ore quindi, sempre agitando, si fa gocciolare, nella soluzione ottenuta, una soluzione di gr 5 di KCN in 10 cc di acqua in circa 30 minuti e si protrae ancora l'agitazione per 1 ora. Si separa la fase oleosa superiore e si estrae con etere per tre volte la fase acquosa. Gli estratti eterei, uniti alla fase oleosa precedentemente separata, vengono lavati due volte con H_2SO_4 diluito 1:3; la fase organica viene separata accuratamente dalla fase acquosa. Si svapora il solvente a bassa pressione, si aggiungono alcune gocce di H_2SO_4 conc. e si procede alla distillazione a pressione ridotta. A 144° alla pressione di 13 mm distillano gr 7 di un olio incoloro, poco solubile in acqua, solubile in etere, acetato di etile, acido acetico. Analisi:

	trov. %:	C 53,51;	H 7,09;	N 9,10;
per $C_7H_{11}O_3N$	calc. :	53,49;	7,05;	8,91.

1-acetil-3-metilpirrolone-2 (XII): gr. 5 della cianidrina (VIII), sciolti in 25 cc di acido acetico glaciale, vengono idrogenati in presenza di gr. 5 di Ni-Raney a 50 Atm. e 100°. Per filtrazione del Ni-Raney ed allontanamento dell'acido acetico a pressione ridotta si ottiene un olio che viene ripreso con acetato di etile assoluto. Resta indisciolto poco prodotto pecioso; la soluzione viene filtrata e seccata per 3 ore su K_2CO_3 anidro. Per allontanamento del solvente

---

[15]) Harkins H. and Johnson T. B. *Researches on Pyrimidines CV. A New Test for Thymine and 5-methylcytosine in the Presence of Uracil and Cytosine.* J. Am. Chem. Soc., **51**, 1240 (1929).

a bassa pressione si ottengono gr 4,75 di un olio giallo [16]) al quale vengono aggiunti gr 32 di anidride acetica. La soluzione si riscalda a ricadere; dopo 5 ore si allontana l'anidride acetica a bassa pressione (13 mm) ed alla temperatura di 50-60° ottenendosi un olio bruno, viscoso che si sottopone a sublimazione a 0,2 mm e 55°. Si raccolgono gr 1,4 di un solido bianco a carattere neutro, abbastanza solubile in acqua e nei comuni solventi organici che per cristallizzazione da etere di petrolio si presenta in scaglie a p.f. 52-54°. Il prodotto non dà colorazione con $FeCl_3$. Analisi:

	trov. %:	C 60,49;	H 6,58;	N 10,00;	$COCH_3$ 29,71;
per $C_7H_9O_2N$	calc. :	60,42;	6,52;	10,07;	30,93.

3-metilpirrolone-2 (XIII): mg 200 dell'acetilpirrolone (XII) vengono sciolti in 1,5 cc di NaOH al 4% e tenuti su b.m. per 30 minuti. La soluzione alcalina si estrae in continuo con benzolo per tre giorni. Per allontanamento del solvente a bassa pressione si ottengono mg 88 di un solido bianco che presenta proprietà chimiche, fisiche e cromatografiche identiche a quelle del 3-metilpirrolone-2 ottenuto per decarbossilazione dell'acido (V).

Napoli, Istituto di Chimica Organica dell'Università, 2 dicembre 1960.

Riassunto. — L'ossidazione con H_2O_2 in presenza di Na_2CO_3 dell'acido 3-metil-4-pirrolcarbonico (I) porta esclusivamente al 3-metil-4-carbossipirrolone-2 (V). Si descrive l'acido (V) ed il suo prodotto di decarbossilazione ed inoltre si discute il possibile meccanismo di reazione giungendo alla conclusione che, benchè il meccanismo elettrofilo sembri il più probabile, non si può del tutto escludere che la reazione proceda con meccanismo radicalico.

Summary. — Oxidation of 3-mehiylpyrrole-4-carboxylic acid (I) with H_2O_2 and Na_2CO_3 gives only 3-methyl-4-carboxypyrrolone-2 (V). Acid (V) and its decarboxylation product are described and the possible reaction mechanism is also discussed. The conclusion is atteined that, although electrophilic mechanism is more probable, it is not possible to exclude completely the possibility for the reaction to proceed by a radical mechanism.

[16]) Nel tentativo di separare la miscela di (X) e (XI) dagli altri prodotti presenti nella miscela di reazione abbiamo sottoposto l'olio a distillazione a pressione ridotta. Questa è accompagnata da notevole decomposizione, tuttavia fra 158° e 164° a 0,8 mm distilla, con bassa resa, un olio incolore che immediatamente si rapprende in un solido identificato (punto di fusione in miscela) come 3-metilpirrolone-2 (XIII). Nel pallone di distillazione resta un abbondante residuo pecioso.

Sugli acidi pirrolcarbonici.

Nota XX. Considerazioni teoriche sulla reattività *)

Nota del dott. **Giuseppe Del Re** *e della prof.* **Rachele Scarpati**
presentata dal socio corrispondente **Rodolfo A. Nicolaus**

(Adunanza del dì 3 dicembre 1960)

La presente nota si propone di portare un contributo allo sviluppo della teoria delle reazioni chimiche basata sul metodo degli orbitali atomici (metodo MO-LCAO nella sua forma semi-empirica [1]). Sono stati fatti vari tentativi di applicare questo metodo alle reazioni chimiche, discutendo in particolare, e con risultati abbastanza soddisfacenti, le reazioni dei derivati del benzolo e di qualche altro composto aromatico [2]). La complessità delle reazioni chimiche ha condotto naturalmente a cercare di schematizzarne drasticamente la trattazione. Due distinte ipotesi semplificative (e valide comunque solo per composti strettamente affini) sono state usate per le applicazioni fatte finora in questo campo:

1) che il decorso di una reazione sia determinato prevalentemente dalla relativa stabilità del composto intermedio che si forma per addizione dello ione o radicale reattivo alla molecola in studio [3]);

2) che il decorso della reazione dipenda invece principalmente dalle cariche (o da analoghe quantità) caratteristiche delle varie posizioni della molecola in studio [4]).

Vi è una differenza importante fra questi due punti di vista, perchè il primo riguarda l'energia richiesta perchè si formi un composto metastabile intermedio e il secondo essenzialmente il processo di avvicinamento del reattivo alla molecola [5]). Tuttavia, non ci risulta che sia stata data molta impor-

---

*) Il lavoro è stato completato mentre uno degli Autori (GDR) era ospite del *Interscience Seminar* organizzato presso l'Istituto di Fisica Teorica dell'Università di Napoli.

[1]) Pullman B., Pullmann A. *Les Theories Electroniques de la Chimie Organique.* Paris, Masson, 1952.

[2]) Vedi, fra l'altro, Brown R. D. *Molecular Orbitals and Organic Reactions.* Quart. Revs., **6**, 63 (1952).

[3]) Wheland G. W. *A Quantum Mechanical Investigation of the Orientation of Substituents in Aromatic Molecules.* J. Am. Chem. Soc., **64**, 900 (1942).

[4]) Coulson C. A., Longue H. C. *Electronic Structure of Conjugated Sistems.* Proc. Roy. Soc. A, **191**, 39 (1947).

[5]) Del Re G. *On the Non-Orthogonality Problem in the Semi-Empirical* MO-LCAO *Method.* Nuovo Cim, **17**, 644 (1960).

tanza a tale differenza perchè, specie se non si introduce il ricoprimento, queste due semplificazioni sono di solito in perfetto accordo per i tipi di composti aromatici studiati finora [4]). Per verificare se effettivamente esse possano considerarsi come due alternative, o se invece debbano considerarsi ambedue necessarie ad una descrizione meno incompleta delle reazioni chimiche, occorre soprattutto fare delle applicazioni a composti aromatici che si discostino nettamente dal tipo benzenoide, e discutere il significato delle predizioni che se ne traggono.

Un'occasione di fare una applicazione nel senso indicato ci è stata fornita dal fatto che, nel corso di una ricerca di carattere teorico e sperimentale concernente la serie degli acidi pirrolcarbossilici [6]), i cui termini sono tutti conosciuti specialmente per opera di Nicolaus e coll. [7]), ci siamo trovati nella necessità di utilizzare i risultati dei calcoli teorici per l'interpretazione delle loro reazioni.

L'idea generale della presente ricerca è quella di supporre valida l'ipotesi 1) e di discutere fino a che punto essa dia conclusioni soddisfacenti. In questa nota, faremo una discussione generale delle previsioni teoriche; in una successiva tenteremo di porre a confronto tali previsioni con esperimenti condotti *ad hoc*.

Calcoli.

Per quanto riguarda i calcoli, ci limitiamo a dare le informazioni essenziali ad una valutazione dei risultati numerici dedotti dal lavoro in corso citato sopra.

È stato usato il metodo semi-empirico degli orbitali molecolari, con inclusione del ricoprimento secondo [5]). Abbiamo preso in considerazione solo i sistemi π, come si fa quasi sempre in questo tipo di calcoli.

La scelta dei parametri che è stata effettuata è stata basata, per gli integrali di legame (γ_1), sull'ipotesi discussa dalla nota [5]), (con gli integrali di ricoprimento calcolati dagli orbitali di Slater), e, per quelli Coulombiani ($\hat{z}^\circ$),

---

[6]) Presentata preliminarmente al 699° Meeting della American Chemical Society, College Park, Maryland, USA, 6 maggio 1960.

[7]) Nicolaus R. *Sugli acidi pirrolcarbonici.* Nota I. *Acido 2,3,5-pirroltricarbonico.* Gazz. Chim. Ital., **83**, 240 (1953).

Nicolaus R., Oriente G. *Sugli acidi pirrolcarbonici.* Nota II. *Acido 2,3,4,5-pirroltetracarbonico.* Gazz. Chim. Ital., **84**, 230 (1954).

Nicolaus R. A., Mangoni L. *Sugli acidi pirrolcarbonici.* Nota V. *Acido 2,3,4-pirroltricarbonico.* Gazz. Chim. Ital., **86**, 358 (1956).

Nicolaus R. A., Mangoni L. *Sugli acidi pirrolcarbonici.* Nota VI. *Acido 2,4-pirroldicarbonato ed Acido 2,3-pirroldicarbonico.* Gazz. Chim. Ital., **86**, 757 (1956).

Per gli altri Acidi vedi referenze nei lavori citati.

su un procedimento empirico inteso ad ottenere corrette distribuzioni di carica, analoghe a quelle di Orgel e al. [8]). I valori sono dati nella Tab. I.

TABELLA I.

a	b	c
$\delta^0(C) = 0$	$\eta(CC) = 1{,}00$	2,655
$\delta^0(N=) = 0{,}60$	$\eta(CN) = 0{,}67$	2,655
$\delta^0(O=) = 0{,}60$	$\eta(C{=}O) = 0{,}91$	2,311
$\delta^0(O<) = 1{,}04$	$\eta(CO.^-) = 0{,}57$	2,588

a) parametri Coulombiani,
b) integrali di legame (N $\equiv$ è stato trattato come N+),
c) distanze di legame adottate come standard per la valutazione degli integrali di ricoprimento in u.a.

L'effetto induttivo è stato introdotto secondo la formula:

$$\delta(A) = \delta^0(A) + 0{,}1 \sum_{B \text{ adiac. } A} \delta(B)$$

dove $\delta^\circ_{(A)}$ è il parametro coulombiano dell'atomo A dato in Tabella I, e $\delta_{(A)}$ è il corrispondente elemento diagonale della matrice Hamiltoniana.

I calcoli sono stati fatti sulla calcolatrice IBM 709 della Compagnia Martin di Baltimora, Maryland, USA, in base ad un programma preparato dal Centro Calcoli della Compagnia stessa.

Le formule dei nove acidi pirrolcarbossilici sono riportate nella Figura 1. Notiamo subito che in tali formule, anche se si suppone che esse rappresentino molecole praticamente piane, vi è una elemento arbitrario che consiste nel modo come le posizioni degli OH carbossilici sono state fissate. Questa osservazione può avere il suo peso quando si prenda in considerazione la stabilità di uno o più carbossili su un nucleo pirrolico. Si noti fra l'altro che l'acido 2,4-pirroldicarbossilico [9]) è considerato da alcuni come note-

---

[8]) Orgel L. E., Cottrel T. L., Dick W., Sutton L. E. *Calculation of the Electric Dipole Moments of some Conjugated Heterocyclic Compounds.* Tram. Farad. Soc., **47**, 113 (1951).

[9]) Mandell L., Blanchard W. A. *Reaction of N-benzylpyrrole with acetylenedicarboxylic acid.* J. Am. Chem. Soc., **79**, 2343 (1957).

volmente diverso dai suoi isomeri per la presenza di un ponte di idrogeno interno. Nella presente nota partiremo dall'ipotesi che gli effetti di questo tipo siano di secondaria importanza per il nostro problema.

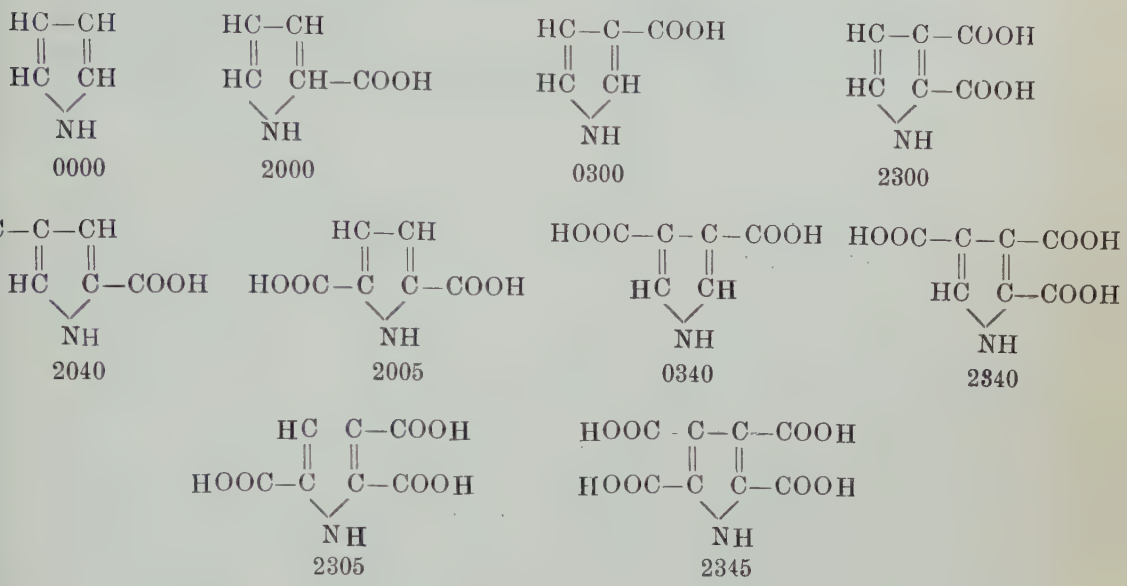


Fig. 1.

Discuteremo le tendenze reattive di questi acidi sulla base dell'ipotesi che esse siano determinate dalla relativa stabilità di ipotetici complessi intermedi analoghi a quelli che si postulano (e si sono talora osservati sperimentalmente) per il benzolo ed i suoi derivati [10]). Lo stadio reattivo che conduce alla formazione di questi complessi nel caso dei derivati benzenici e in quello dei derivati pirrolici è mostrato in Figura 2, dove X* indica lo ione o radicale entrante, e il segno * indica, a seconda dei casi, una carica negativa, un elettrone disaccoppiato o una carica positiva.

L'energia di « localizzazione » — ossia l'energia richiesta per far passare il sistema π della molecola iniziale a quello del complesso intermedio — si calcola, come è noto, sottraendo all'energia del sistema π iniziale quella del sistema π del complesso intermedio, calcolata con lo stesso metodo e per il numero di elettroni π che corrisponde al caso particolare studiato (n, n-1, n-2 rispettivamente nei tre casi indicati sopra, ove n è il numero di elettroni del sistema π originale). Se si usa la energia di localizzazione sopra

---

[10]) Ingold C. K. *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*. Cornell University Press Ithaca, New York, 1953.

definita come indice della facilità con cui la reazione di Figura 2 può aver luogo, si fanno implicitamente le due ipotesi che (a) la variazione di energia del sistema di legami σ sia la stessa per tutti i composti che si vogliono confrontare, e, (b), che il reattivo non abbia un sistema π capace di intervenire direttamente nella reazione.

Un confronto della Figura 2 con la Figura 1 rende evidente il fatto che si

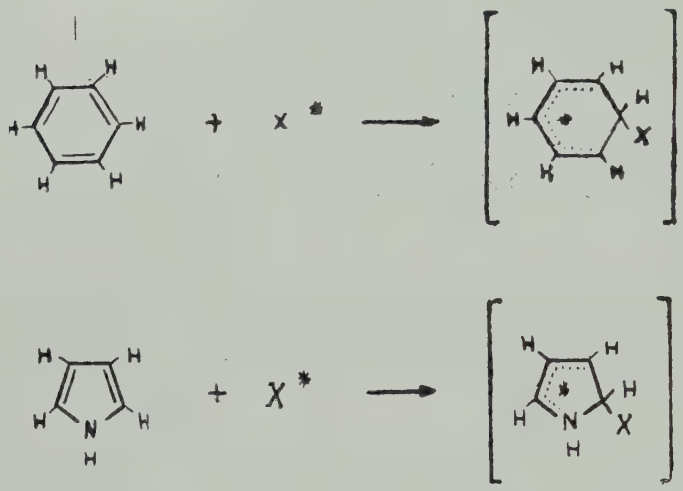


Fig. 2.

deve definire una energia di localizzazione per ogni posizione della molecola che subisce la reazione e per ogni tipo di reazione: ad esempio, si avrà una energia di localizzazione relativa ad una reazione nucleofila ($* = -$) radicalica ($* = .$) o elettrofila ($* = +$) per ciascuna posizione del pirrolo non sostituito.

Con le definizioni date sopra, si può comprendere facilmente il significato della Tabella II. In questa Tabella i simboli hanno i seguenti significati:

E(—)	energia	di	localizzazione	per	una	reazione nucleofila;
E(·)	»	»	»	»	»	radicalica;
E(+)	»	»	»	»	»	elettrofila.

Simboli del tipo 2300/4 indicano che l'energia di localizzazione è calcolata, in questo esempio particolare, per la posizione 4 dell'acido 2,3-pirroldicarbossilico. L'unità di misura è arbitraria.

Le posizioni per cui sono state calcolate le energie di localizzazione sono quelle libere dei composti in questione: la ragione è che, come si vede dall'esempio di Figura 3, le altre corrispondono ad una rottura di coniuga-

zione dell'anello pirrolico con il gruppo carbossilico la cui posizione viene attaccata, e perciò si riportano a quelle di un composto meno sostituito, a meno di un addendo costante.

Fig. 3.

Discussione della Tabella II.

Per quanto riguarda la validità dei dati numerici, osserviamo solo che le energie di localizzazione sono state ottenute sotto la ipotesi che i parametri dei singoli atomi e legami fossero gli stessi sia nei sistemi π imperturbati che in quelli dei complessi intermedi, in pieno accordo con l'idea di Wheland [3]). Gli « effetti induttivi » sono invece stati considerati caratteristici del sistema π, e quindi variati opportunamente.

Esaminiamo i risultati della Tabella II sempre, ripetiamo, con la ipotesi che essa sia da sola sufficiente ad indicare la tendenza reattiva dei composti in studio. Benchè non sia stata finora data una analisi quantitativa del comportamento del pirrolo, è noto che esso tende a reagire più facilmente nelle posizioni 2 che in quelle 3, almeno nelle reazioni elettrofile [11]). La Tabella II — in cui a valori più bassi corrispondono evidentemente maggiori reattività nel senso dell'ipotesi che abbiamo accettato provvisoriamente — è in pieno accordo con i fatti. Essa suggerisce che, se il pirrolo subisce sostituzioni di un tipo qualsiasi, i sostituenti tendono ad entrare prevalentemente nella posizione 2. Inoltre, la differenza fra le energie di localizzazione corrispondenti alle posizioni 2 e 3 è minima nel caso di reazioni elettrofile, e massima in quello di reazioni nucleofile: dovremmo perciò aspettarci che, mentre eventuali reazioni nucleofile sono nettamente selettive rispetto alla posizione 2, la selettività sia molto minore nel caso di reazioni elettrofile (il caso radicalico è sempre intermedio). È interessante osservare che, tanto con i nostri parametri quanto con quelli di Orgel [8]), le cariche delle posizioni 2 del pirrolo risultano leggermente meno negative che non quelle delle posizioni 3: le ragioni di ciò vanno ricercate in considerazioni del tipo di quelle che sono state formulate in tesi generale nella nota [5]); ritorneremo sulla questione nel paragrafo seguente.

---

11) Elderfield R. C. *Heterocyclic Compounds*. Vol. I. New York. John Wiley e Sons, Inc. London. Chapman e Hall, Limited. 1950.

TABELLA II.

Composto e posizione	E (—)	E (-)	E (+)
0000			
0000/2	1,9960	1,7402	1,4844
0000/3	2,4144	2,0278	1,6412
2000			
2000/5	1,5118	1,5140	1,5162
2000/4	2,3702	2,0306	1,6910
2000/3	1,6446	1,6523	1,6600
0300			
0300/5	1,9764	1,7519	1,5274
0300/4	1,9918	1,7701	1,5484
0300/2	1,4832	1,4868	1,4904
2300			
2300/5	1,5986	1,6041	1,6096
2300/4	1,8188	1,7414	1,6640
2040			
2040/5	1,3340	1,4532	1,5724
2040/3	1,4730	1,5516	1,6302
2005			
2005/3	1,6794	1,6880	1,6966
0340			
0340/2	1,4180	1,4783	1,5386
2340			
2340/5	1,0554	1,1987	1,3420
2305			
2305/4	1,0832	1,4314	1,7796

Le energie di localizzazione del pirrolo ci portano (in base alla osservazione fatta a proposito di Figura 3, e trascurando un addendo costante rappresentato dalla energia del carbossile) a concludere che la decarbossilazione dell'acido 2-pirrolcarbossilico deve avvenire più facilmente che non quella dell'acido 3-pirrolcarbossilico, indipendentemente dal suo meccanismo, alla sola condizione che essa proceda previa una localizzazione di carica o di un elettrone sul carbonio nucleare adiacente al carbossile [12]). Per quanto risulta dai dati della letteratura [7]), la differenza di comportamento fra i due

[12]) In realtà, sembra che il meccanismo più plausibile per decarbossilazioni del tipo in questione (decarbossilazioni in soluzione con acidi, o alla fusione) sia un meccanismo

acidi in discussione è netta, nel senso che l'acido 3-pirrolcarbossilico non sembra decarbossilarsi affatto, mentre il suo isomero si decarbossila, sia pure molto lentamente, persino in soluzione acquosa [13]).

Consideriamo ora le possibili sostituzioni su questi acidi. Per l'acido 2-pirrolcarbossilico, la Tabella II porta a concludere che la massima reattività dovrebbe aversi per la posizione 5 in senso nucleofilo. Tuttavia la differenza fra le energie di localizzazione trovate per i tre tipi di reazione in questa posizione è particolarmente bassa e quindi è più corretto affermare soltanto che la posizione 5 dovrebbe essere, secondo la Tabella II, la più

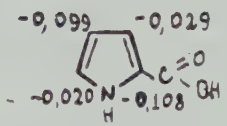


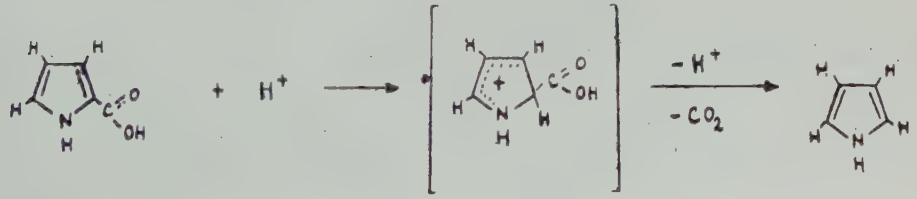
Fig. 4.

reattiva in tutti i sensi. La posizione meno reattiva sembra essere invece la posizione 4, particolarmente per reazioni nucleofile.

Purtroppo mancano dati sperimentali veramente sicuri per poter verificare queste previsioni: sembra che l'estere metilico dell' acido in questione tenda a sostituirsi in 5 nelle reazioni di acetilazione [14]), e nitrazione [15]), men-

---

elettrofilo appunto con attacco iniziale di uno ione H^+ al carbonio nucleare adiacente al CO_2H (o nel caso della fusione, probabilmente di un atomo di idrogeno legato, ma sempre carico positivamente, donato da un'altra molecola):



[13]) Schwanert H. *Ueber einige Zersetzungsproducte der Schleinsäure.* Ann., 116, 272 (1860).

[14]) Ciamician G., Silber P. *Beiträge zur Kenntniss der Carbopyrrolsäure.* Ber., **17**, 1152 (1884). *Studi sui Composti della Serie del Pirrolo.* Parte VII. *I Derivati dell'Acido α-carbopirrolico.* Gazz. Chim. Ital., **14**, 165 (1884).

[15]) Anderlini F. *Ueber Nitro-α-carbopyrrolsäuren.* Ber., **22**, 2503 (1889). *Sopra alcuni Derivati Nitrici dell'etere Metilico dell'acido-carbopirrolico.* Gazz. Chim. Ital., **19**, 95 (1889). *Sopra alcuni Derivati dell'acido α-carbopirrolico.* Gazz. Chim. Ital., **19**, 350 (1889).

tre nella clorurazione la posizione 5 rimane libera anche quando si formano i derivati bisostituiti [16]).

Va notato che le conclusioni ottenute dalla Tabella II per l'acido 2-pirrolcarbossilico sono in contrasto con quelle che si otterrebbero considerando l'effetto del carbossile sulle cariche dei vari atomi: infatti, sia in base al formalismo di Ingold [10]), sia in base ai nostri calcoli (Figura 4), le cariche sono meno negative nelle posizioni 3 e 5, mentre la posizione 4 sembrerebbe dover essere la più sensibile a reattivi elettrofili. Come si è visto i pochi dati sperimentali disponibili non permettono di contestare neppure questa conclusione; si noti inoltre che (se si eccettuano l'acetilazione e la formilazione) essi si riferiscono all'ottenimento di composti polisostituiti, mentre i nostri dati e le distribuzioni di carica stesse sono ovviamente indicative solo per la prima sostituzione; una successiva sostituzione dovrebbe trattarsi ovviamente a partire dal composto già sostituito una volta.

Un contrasto come quello qui ottenuto non è stato riscontrato nel caso dei composti benzenici, come abbiamo del resto fatto osservare più sopra. Esso suggerisce l'insufficienza di una descrizione unilaterale delle reazioni chimiche di composti eterociclici non benzenoidi.

Sull'acido 3-pirrolcarbossilico non si hanno informazioni precise. La Tabella II suggerisce che esso dovrebbe presentare la massima reattività in 2, e, analogamente all'acido 2-pirrolcarbossilico, dovrebbe essere leggermente più sensibile a reattivi nucleofili che non a reattivi elettrofili. Come nel caso dell'acido 2-pirrolcarbossilico, questa ultima conclusione può essere influenzata da piccoli errori sui parametri, e perciò va presa *cum grano salis;* resta il fatto che l'ordine di reattività delle varie posizioni predetto dalla Tabella II è sempre 2, 5, 4. È anche interessante osservare che, in base ai risultati della Tabella II, la sostituzione in 2 dell'acido 3-pirrolcarbossilico dovrebbe essere più facile che non quella in 5 dell'acido 2-pirrolcarbossilico.

Gli acidi pirrolmonocarbossilici si possono considerare come prodotti di decarbossilazione degli acidi pirroldicarbossilici. A proposito di tale reazione, la Tabella II suggerisce anzitutto che la decarbossilazione dei due acidi dicarbossilici asimmetrici dovrebbe avvenire in maggior misura nella posizione 2.

Quanto alla tendenza alla decarbossilazione dei quattro acidi, questa dovrebbe avvenire nell'ordine (se avviene con meccanismo elettrofilo):

$$2,3 > 2,5 > 2,4 > 3,4.$$

A proposito delle altre reazioni degli acidi bicarbossilici osserviamo anzitutto che, come regola generale, la Tabella II suggerisce che essi dovrebbero essere più sensibili dei monocarbossilici alle reazioni nucleofile. Ciò è

---

[16]) Mazzara G., Borgo A. *Intorno all'azione del cloruro di solforile sull'etere metilico dell'acido α-carbopirrolico.* Gazz. Chim. Ital., **35**, II, 105 (1905).

del tutto plausibile: la maggior sensibilità a reazioni nucleofile è in perfetto accordo con il decrescere della disponibilità elettrica dovuta alla presenza di più carbossili sul nucleo. Sorge però a questo punto la domanda di come sia da spiegarsi che la reattività in senso elettrofilo sembra rimanere dello stesso ordine di quella degli acidi monocarbossilici. Questa domanda è particolarmente importante perchè l'energia di localizzazione rispetto a reazioni elettrofile finisce addirittura per decrescere negli acidi con più carbossili: se si accetta l'idea che minori energie di localizzazione corrispondono a maggiori reattività, ciò è del tutto in contrasto con le nostre esperienze nei confronti di tali acidi.

Se ne potrebbe concludere che non è lecito confrontare le energie di localizzazione fra composti che, pur appartenendo alla stessa famiglia, differiscano per il numero di sostituenti. Ciò si potrebbe spiegare fra l'altro ammettendo che un errore prodotto da una imperfetta scelta dei parametri si ripercuota in modo diverso su composti nella trattazione dei quali tali parametri siano intervenuti un numero diverso di volte.

Questa spiegazione sembrerebbe anche d'accordo con il fatto che non risulta che negli idrocarburi aromatici (ove non si ha un problema di «scelta» dei parametri) si verifichi un inconveniente dello stesso tipo.

In realtà, il risultato in questione deriva dal fatto che, all'aumentare del numero di carbossili, la estensione del sistema coniugato, sia del composto imperturbato che del corrispondente complesso intermedio cresce, e l'influenza di una interruzione della coniugazione per localizzazione su un punto dell'anello pirrolico, diviene sempre minore; si tratta qui di quello stesso effetto per cui alcuni ioni e radicali vengono stabilizzati dalla presenza di numerosi anelli benzenici coniugati [17]).

Non è dunque necessario mettere in giuoco la correttezza dei calcoli; e del resto è possibile dare una spiegazione del tutto diversa dell'apparente disaccordo della Tabella II con i fatti sperimentali.

Nel decorso di una reazione ionica, ha ovviamente un'importanza notevole il campo creato dalla molecola che subisce la reazione nelle sue vicinanze. D'altro canto, perchè possano valere confronti di reattività basati su considerazioni concernenti la stabilità di un complesso intermedio, è necessario supporre che tale complesso *tenda* a formarsi con uguale facilità (o con facilità proporzionale alla energia richiesta per formarlo) in tutti i composti confrontati. Ciò non è sempre vero: anzi, mentre per gli idrocarburi, nei quali gli effetti elettrostatici sono trascurabili, sarebbe difficile immaginare come la *tendenza* alla formazione del composto intermedio e la sua stabilità possano essere in disaccordo, nel caso di molecole con forti cariche localizzate sui vari atomi è evidente che sempre per reazioni ioniche) [18]) la pro-

---

[17]) Wheland G. W. *Advanced Organic Chemistry*. Wiley, New York, 1953.

[18]) Non abbiamo discusso per esteso le energie di localizzazione relative a reazioni

babilità che il reattivo e la molecola in istudio si trovino a distanza tale da interagire in modo sufficiente ad iniziare la formazione del complesso intermedio è fortemente influenzata dalle cariche dei singoli atomi.

I pochi dati a nostra disposizione ci portano dunque a concludere che nel caso degli acidi pirrolcarbossilici, le energie di localizzazione non siano che un risultato parziale, insufficiente a dare una descrizione abbastanza completa delle tendenze reattive di questi composti. Questa conclusione è in accordo con il dubbio da noi formulato nelle osservazioni introduttive riguardo alla possibilità di trattare le ipotesi 1) e 2) ivi enunciate come alternative anzicchè come aspetti egualmente importanti di una teoria delle reazioni chimiche.

Discussione delle cariche.

In base alla precedente conclusione, in una discussione delle reattività è opportuno tener conto anche della carica di ogni posizione; si deve allora interpretare la Tabella II come valida da sola unicamente nel caso che si abbia a che fare con reazioni di tipo radicalico o quando le cariche delle posizioni che si vogliono confrontare ai fini di stabilire il comportamento reattivo sono pressappoco uguali. Altrimenti, si può ritenere che la carica di una posizione sia determinante ai fini del suo comportamento reattivo.

La Tabella III riporta tali cariche: vi sono incluse anche quelle delle posizioni sostituite dei vari acidi.

---

radicaliche perchè mancano dati sufficienti. Notiamo però che proprio la previsione a prima vista più sorprendente suggerita dalla Tavola II per questo tipo di reazioni sembra confermata dall'esperienza: infatti in una ricerca sulla resistenza dell'acido 2,3,4-pirroltricarbossilico all'azione degli agenti ossidanti [(Scarpati R., Nicolaus R. A. *Sugli Acidi Pirrolcarbonici.* Nota XI. *Ossidabilità dell'Acido 2,3,4-pirroltricarbonico in relazione a sistemi naturali a scheletro pirrolico.* Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat., s. 4ª, **26** (1959)] fu trovato che, a differenza di tutti gli altri casi analoghi studiati [(Nicolaus R. A., Scarpati R., Forino C., *Sugli acidi pirrolcarbonici.* Nota X. *Ossidabilità degli acidi metilpirrolici.* Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat., s. 4, **26**, 51 (1959)], l'acido in questione si ossida facilmente con H_2O_2 in presenza di Na_2CO_3: sembra che ciò sia da attribuirsi al fatto che, in questo caso, intervenga eccezionalmente un meccanismo radicalico. Questo è in pieno accordo con quanto si deduce dalla Tabella II, nella quale l'acido 2,3,4-pirroltricarbossilico mostra una E (.) eccezionalmente bassa.

TABELLA III.

posizione / composto	2	3	4	5
0000	—0,1021	—0,1155		
2000	—0,1081	—0,0291	—0,0992	—0,0199
0300	—0,0141	—0,1090	—0,0909	—0,0859
2300	—0,0538	—0,0511	—0,0620	—0,0208
2005	—0,0521	—0,0298		
2040	—0,0962	+0,0081	—0,0970	+0,0486
0340	+0,0136	—0,0938		
2340	—0,0326	—0,0273	—0,0730	+0,1950
2305	—0 0067	—0,0499	+0,0176	—0,0507
2345	+0,0024	- 0,0184	—0,0184	+0,0024

Per quanto riguarda le reazioni di sostituzione, la maggior parte delle previsioni ottenute dalla Tabella II sono valide. Tuttavia, in alcuni casi, come nell'acido 2-pirrolcarbossilico, il comportamento delle cariche è diverso da quello delle energie di localizzazione: proprio in questo caso, ad esempio, le cariche suggeriscono che la reattività in senso elettrofilo delle varie posizioni è nell'ordine $4 > 3 > 5$. Dato che energie di localizzazione predicono esattamente l'ordine opposto e sembrano poco diverse, si può spiegare come, in questo caso, anche dal punto di vista sperimentale il comportamento non sia ben definito.

Alla luce delle conclusioni ottenute, ridiscuteremo brevemente le reazioni di decarbossilazione degli acidi in istudio. Un'analisi di queste reazioni è data dalla Tabella IV, che combina la Tabella II con la Tabella III e che è valida sotto l'ipotesi che il meccanismo di decarbossilazione sia elettrofilo.

Questa Tabella indica chiaramente il fatto accertato dai lavori di Nicolaus e coll. [7]) che la resistenza alla decarbossilazione da parte degli acidi pirrolici cresce rapidamente al crescere del numero di carbossili. È anzi caratteristico che l'acido pirroltetracarbossilico è talmente stabile che si decarbossila solo con estrema difficoltà, e in particolare per fusione alcalina: quest'ultimo fatto indica che la diminuzione di carica disponibile nel nucleo prodotta da un aumento del numero di carbossili giunge fino a richiedere che la decarbossilazione avvenga con meccanismo nucleofilo. La Tabella IV indica infatti che, mentre la decarbossilazione nelle posizioni 2 e 5 è favorita

dal punto di vista dell'energia di localizzazione, essa è ostacolata dal fatto che, proprio in queste posizioni, la carica è positiva.

TABELLA IV.

composto e posizione	E (+)	Carica
2000/2	1,4844	—0,1081
0300/3	1,6412	—0,1090
2300/2	1.4904	—0,0538
2300/3	1,6600	—0,0511
2040/2	1,5162	—0,0962
2040/4	1,6910	—0,0970
2005/2	1,5162	—0.0521
0340/3	1,5484	—0.0938
2340/2	1,5386	—0.0326
2340/3	1,6302	—0.0273
2340/4	1,6640	—0,0730
2305/2	1,5724	—0,0067
2305/3	1,6966	—0,0499
2305/5	1,6096	—0,0507
2345/2	1,3420	+0.0024
2345 3	1,7796	—0,0184
2345/4	1,7796	—0,0184
2345/5	1,3420	+0,0024

*) A meno del contributo del carbossile legato alla posizione considerata.

La Tabella IV conferma che l'acido più facilmente decarbossilabile è l'acido 2-pirrolcarbonico. Nel complesso, con l'eccezione già spiegata dell'acido tetracarbossilico, essa conferma le previsioni ottenute dalla Tabella II. Va solo aggiunto che la progressiva diminuzione di carica disponibile sulle posizioni sostituite fa sì che, a parità di energie di localizzazione, gli acidi con più carbossili risultano invariabilmente più stabili.

Conclusione.

L'analisi dei risultati teorici e il confronto con le informazioni sperimentali disponibili ci hanno condotto a stabilire che, da un punto di vista teorico, previsioni ragionevoli dalla reattività di composti eterociclici non ben-

zenoidi si possono avere solo considerando simultaneamente le cariche e le energie di localizzazione relative a ipotetici (o reali) composti intermedi.

Sulla base di tale conclusione, si può dedurre il prevedibile comportamento dei vari acidi pirrolcarbossilici. In generale, la reattività di questi in senso elettrofilo decresce con il crescere del numero di carbossili, mentre la reattività in senso radicalico presenta forti oscillazioni.

Ricordiamo che, in tutte le precedenti considerazioni, abbiamo evitato di prendere in esame altri effetti che possono influenzare il decorso delle reazioni degli acidi in discussione, in particolare gli effetti legati alla formazione di ponti di idrogeno e gli effetti sterici. Prima di invocare effetti del genere, bisogna ovviamente essere certi che senza di essi è impossibile spiegare il comportamento dei composti in esame. Per ora, non sembra che questo sia il caso. Una analisi più accurata di questo problema verrà compiuta quando avremo completato la ricerca sperimentale in corso che è un necessario complemento allo studio che abbiamo esposto in questa nota.

Baltimore, Md., USA, Research Institute for Advanced Studies.

Napoli, Istituto di Chimica Organica dell'Università, 2 dicembre 1960.

Riassunto. — Sulla base di calcoli condotti secondo il metodo MO-LCAO semi-empirico si discute la reattività degli acidi pirrolcarbossilici. Le previsioni ottenute teoricamente vengono confrontate con i dati sperimentali disponibili, si giunge alla conclusione che oltre all'energia di localizzazione è necessario anche tener conto delle cariche delle singole posizioni. Le previsioni teoriche sono date in attesa di una ulteriore conferma sperimentale.

Summary. — The reactivities of pyrrolcarboxylic acids are discussed in the light of the semi-empirical MO-LCAO method. The predictions thus obtained are compared with available experimental data. It is concluded that both localization energies and charges are necessary for a better description of the reactive tendencies of these compounds. All predictions are given pending further experimental investigations.

Sul calcolo delle curve di energia potenziale dei legami chimici mediante il metodo semi-empirico MO-LCAO *)

Nota del dott. **Giuseppe Del Re** *e del dott.* **Aldo Covello,**
presentata dal socio corrispondente **Rodolfo Alessandro Nicolaus**

(Adunanza del dì 3 dicembre 1960)

La presente nota riporta un breve studio da noi effettuato nel quadro di una ricerca intesa a discutere alcuni aspetti della ipotesi formulata da MULLIKEN [1], secondo la quale nel metodo MO-LCAO semi-empirico ci si può probabilmente servire di una relazione di proporzionalità tra integrali di legame e integrali di ricoprimento da lui trovata empiricamente. Questa relazione è già stata usata da uno di noi per risolvere il problema della inclusione esplicita del ricoprimento nei calcoli MO-LCAO [2]. Quel lavoro si riferiva allo studio di molecole in equilibrio: e perciò la costante di proporzionalità tra l'integrale di legame di un dato legame e il corrispondente integrale di ricoprimento era considerata indipendente dalla natura del legame stesso, purchè questo fosse considerato alla sua distanza di equilibrio. In realtà MULLIKEN analizzò la sua ipotesi piuttosto in relazione alla variazione degli integrali di legame con la distanza interatomica. Non ci risulta che siano stati fatti molti tentativi di adoperare l'ipotesi di MULLIKEN per trattare casi pratici relativi alla variazione dell'energia di legame con la distanza. Ci è parso perciò interessante tentare di accertare se l'ipotesi stessa si presti a dare una descrizione qualitativamente corretta della stabilità degli stati molecolari.

Abbiamo preso in considerazione alcuni casi semplici che ci permettono una discussione non complicata dalla necessità di considerare effetti addizionali, come, ad esempio, la coniugazione di più legami. Tali casi si possono trattare, come è noto, in modo assai più accurato di quanto non permetta il metodo MO-LCAO semi-empirico. Il fatto che, nonostante ciò, abbiamo voluto esaminare la possibilità di applicare proprio questo semplice metodo al problema citato si giustifica in quanto il nostro interesse è volto

*) Il presente lavoro è stato completato mentre uno degli Autori (G.D.R.) era ospite dell'*Interscience Seminar* organizzato dall' Istituto di Fisica Teorica dell'Università di Napoli.

allo studio di procedimenti che si possano estendere facilmente a sistemi più complessi, cosa notoriamente molto difficile in calcoli più rigorosi.

I vantaggi che offre l'ipotesi di Mulliken si possono riassumere nell'osservazione che la conoscenza della costante di proporzionalità tra integrali di legame ed integrali di ricoprimento (o la conoscenza di questi ultimi) permette di tener conto in un calcolo di tutti gli orbitali atomici che sembrano importanti, senza con ciò aumentare il numero di parametri empirici richiesti per un calcolo del genere. Una volta eliminata la necessità di valutare empiricamente gli integrali di legame, gli unici parametri empirici che rimangono da determinare sono quelli coulombiani: questi si possono ritenere diversi, per ciascun atomo, solo a seconda del numero quantico e della simmetria rispetto all'asse di legame degli orbitali a cui si riferiscono. Ciò si riduce, per la maggior parte dei legami di comune interesse (cioè quelli del primo periodo del sistema periodico), a dover determinare per ciascun atomo un integrale coulombiano relativo ai legami σ, ed uno relativo ai legami π. La valutazione di essi è possibile, entro certi limiti, a partire dalle energie degli stati di valenza dei singoli atomi, e comunque non richiede che essi siano derivati a posteriori dalle curve di energia potenziale. Questo è vero, almeno se si ammette che gli integrali coulombiani siano praticamente indipendenti dalla distanza di legame. Moffitt [3] discusse questa questione; noi vi accenneremo in seguito; per ora ci limitiamo ad osservare che, ai fini di una descrizione semiqualitativa, può non essere essenziale tener conto della variazione di questi integrali con la distanza.

Prima di descrivere i risultati dei calcoli effettuati facciamo notare che, quando si tenta di applicare il metodo MO-LCAO semi-empirico al calcolo della variazione dell'energia di un legame con la distanza, si incontra il problema di stabilire la forma che si deve dare alla repulsione fra i due atomi che formano il legame. Potrebbe sembrare a prima vista che la repulsione dovesse essere introdotta come il semplice potenziale coulombiano dei nòccioli dei due atomi in discussione. Un esame più accurato della questione mostra che un procedimento del genere è del tutto insoddisfacente, se non altro perchè la repulsione deve tendere a zero più rapidamente che non quella di due ioni quando la distanza interatomica tende all'infinito. Ciò fu già considerato da Born e Mayer [4], i quali proposero una forma esponenziale per la repulsione di due atomi neutri. La nostra scelta è stata dello stesso tipo, come si vedrà in seguito.

Lo scopo preciso a cui abbiamo cercato di giungere nel presente lavoro è stato quello di chiarire se, con una scelta ragionevole dei parametri empirici, si possa sperare di ottenere energie di dissociazione e distanze di equilibrio plausibili per vari tipi di legami. Per plausibili intendiamo qui energie di dissociazione di un ordine di grandezza vicino a quello sperimentale, e distanze di equilibrio, non solo vicine a quelle sperimentali, ma anche ordinate in modo corretto per i vari stati di una data molecola. Diciamo subito

che i risultati dei primi semplici casi trattati sono stati soddisfacenti ed inducono a ritenere che il procedimento usato si possa generalizzare, senza tema di gravi errori, anche a casi abbastanza complessi. In particolare, l'ipotesi di MULLIKEN risulta almeno grossolanamente valida.

DESCRIZIONE DEI CALCOLI.

Gli esempi concreti che abbiamo scelto sono stati il doppio legame etilenico, la molecola di azoto, ed il gruppo nitrilico isolato. La costante di proporzionalità tra integrali di legame ed integrali di ricoprimento è stata presa pari a 10 ev, d'accordo con i risultati di MULLIKEN per il legame CC [1]. Gli integrali coulombiani sono stati scelti secondo la tabella seguente.

TABELLA I.

atomo	α_σ (u. a.)	α_π (u. a.)
C*	0,00	0,00
N	0.043	0 025

*) I valori per il carbonio sono convenzionali: ciò ha influenza solo sul punto di zero delle energie.

Le considerazioni che ci hanno indotto a questa scelta sono state: *a)* per i parametri dei legami π, le energie degli stati di valenza e le distribuzioni di carica che si ottengono dall'uso dei parametri stessi [5]; *b)* per gli stati σ i valori dati in un lavoro di uno di noi [6] riportati ad opportune unità e trasformati per l'inclusione del ricoprimento secondo le formule di nota [2].

Come abbiamo osservato, la scelta del tipo di repulsione ha presentato delle difficoltà. Poichè una scelta di un potenziale repulsivo del tipo $1/R$ (in u.a., con R distanza internucleare) sembrava dare risultati abbastanza soddisfacenti, ed altri tentativi peggioravano invece la situazione in modo notevole, abbiamo finito per ritenere che il potenziale repulsivo $V(R)$ fosse quello di due cariche variabili esponenzialmente con la distanza, e tali da corrispondere alla carica apparente di Slater per gli orbitali 3s al corrispondente valore medio della distanza:

$$(1) \qquad V(R) = \frac{e^{-(a_1+a_2)R}}{R}$$

con a_1 e a_2 costanti date nella tabella 2.

TABELLA II.

(1)	(2)	(3)	(4)
C	0.60	17.5	0 0205
N	0 75	14.0	0,0292

(1) atomo.
(2) carica apparente per un orbitale 3s secondo Slater (u.a.).
(3) valore medio del raggio dell'orbitale 3s secondo Slater (u.a.).
(4) valore di a (u.a.).

I valori delle energie orbitali sono stati ottenuti come soluzioni dell'equazione secolare:

$$\begin{vmatrix} \alpha'_1 - E & \beta_{12} - E S_{12} \\ \beta_{12} - E S_{12} & \alpha'_2 - E \end{vmatrix} = 0$$

dove α'_1 ed α'_2 sono i parametri coulombiani degli atomi 1 e 2, S_{12} è il corrispondente integrale di ricoprimento e β_{12} è il corrispondente integrale di legame; $\alpha'_i = \alpha_i - (\alpha_1 + \alpha_2)/2$.

Gli integrali di ricoprimento sono stati ricavati dalle tabelle date in [7].

Le energie elettroniche sono state calcolate, secondo le convenzioni del metodo MO-LCAO *semi-empirico*, per semplice somma delle opportune energie orbitali. Le energie totali sono state ottenute come somma del potenziale $V(R)$ e delle energie elettroniche.

Notiamo che nel metodo elementare da noi adoperato è opportuna una scelta preliminare degli orbitali ibridi con cui formare i vari legami: tali orbitali sono indicati nella tabella 3.

TABELLA III.

Orbitali atomici usati nella formazione degli orbitali molecolari.

atomi legati	legami σ	legami π
$>C = C<$	$2tr\sigma$, $2tr\sigma$	$2p\pi$, $2p\pi$
$N \equiv N$	$2di\sigma$, $2di\sigma$ ($2di\sigma'$, $2di\sigma'$)	$2p\pi$, $2p\pi$ $2p\pi'$, $2p\pi'$
$-C \equiv N$	$2di\sigma$, $2di\sigma$	$2p\pi$, $2p\pi$ $2p\pi'$, $2p\pi'$

I simboli hanno i significati seguenti:
1) tr_σ indica orbitali trigonali sp^2;
2) di_σ indica orbitali digonali sp;
3) $di_{\sigma'}$ indica orbitali digonali diretti verso l'esterno della molecola.

Le figure 1, 2 3 e 4 mostrano graficamente i risultati. Come è noto, le configurazioni di N_2 e CN sono simili: tuttavia, mentre nel primo caso abbiamo anche tenuto conto degli orbitali corrispondenti alle coppie solitarie, nel secondo non le abbiamo prese in considerazione. Ciò a causa della complicazione che il gruppo nitrilico possiede in realtà una sola coppia solitaria, mentre l'altra è impegnata a formare un legame σ con il resto della molecola a cui il gruppo stesso appartiene. Per questo motivo diamo nella figura 3, a scopo di confronto, le energie trovate per la molecola di azoto senza tener conto delle coppie solitarie.

Discussione.

Le figg. 1-4 mostrano immediatamente la natura dei risultati ottenuti. La tabella 4 riporta un confronto delle posizioni e dei valori dei minimi delle curve con i dati sperimentali. Ricordiamo che questi ultimi, specialmente per quanto riguarda le energie di dissociazione e per quanto riguarda l'identificazione e la molteplicità degli stati eccitati, sono in buona parte discutibili [11]. Tuttavia, date le pretese limitate del nostro metodo, essi si possono considerare validi. L'accordo ottenuto ci porta a concludere che, almeno per quanto riguarda distanze prossime a quelle di equilibrio, le curve di

TABELLA IV.

legame	lunghezza (u. a.)		energia di dissociazione** (u. a.)	
	calcolata	osservata	calcolata	osservata (a)
$>C = C<$	2,4	2,5 (a)	0,16	0,16
$>C = C<^*$	3,4	3,2 (c)	$0,01_5$	—
N ≡ N (A)	$1,8_5$	2,1 (b)	0,26	0,27
N ≡ N* (A)	2,4	$2,4_5$ (b)	0,04	—
N ≡ N (B)	1,8	2,1 (b)	0,27	0,27
N ≡ N* (B)	$2,4_5$	$2,4_5$ (b)	0,04	—
—C ≡ N	$1,8_5$	2,2 (a)	0,32	0,24
—C ≡ N*	2,7	2,3 (b)	0,09	—

*) Primo stato eccitato.
**) Come posizione del minimo rispetto allo zero.
(a) V. nota [8] pp. 99-109.
(b) V. nota [9], pp. 520-551 sgg.
(c) V. nota [10].

energia potenziale ottenute col metodo suggerito nel presente lavoro sono soddisfacenti. Si noti in particolare che il valore dell'integrale di legame relativo al legame CC del benzolo è stato implicitamente preso pari a 2,5 eV nei nostri calcoli (l'integrale di ricoprimento relativo è notoriamente 0,25): è interessante il fatto che un valore dello stesso ordine di grandezza sia stato trovato da MULLIKEN nello studiare le energie di eccitazione del benzolo [12], mentre, d'altra parte, WHELAND ed altri avevano suggerito un valore molto

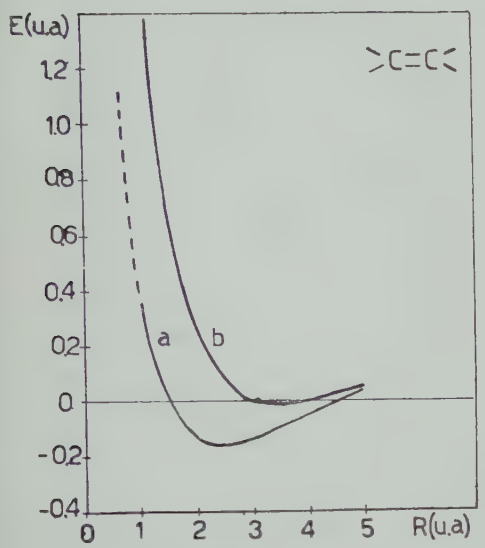


Fig. 1. — Energia potenziale dello stato fondamentale (a) e del primo stato eccitato (b) del doppio legame etilenico.

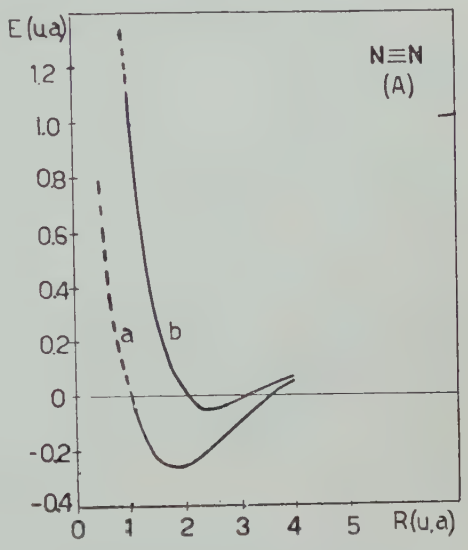


Fig. 2. — Energia potenziale dello stato fondamentale (a) e del primo stato eccitato (b) della molecola di azoto, tenendo conto delle coppie elettroniche solitarie.

più basso da usare per il calcolo delle energie di legame [13]. Se ne può concludere che l'uso della ipotesi di MULLIKEN elimina la discrepanza citata.

Per quanto riguarda gli stati eccitati, non abbiamo voluto tentare un confronto con le energie sperimentali perchè, in tal caso, si dovrebbe affrontare una discussione relativa alla entità della separazione tripletto-singoletto, e ad altre questioni altrettanto delicate dal punto di vista teorico.

Notiamo soltanto che il sorprendente accordo fra le distanze calcolate e quelle osservate per tali stati suggerisce che l'entità degli effetti dovuti a cambiamenti di ibridazione nel passaggio da stati fondamentali a stati eccitati [14] non sia molto elevata. Naturalmente tre soli esempi non sono sufficienti a trarre una conclusione completamente attendibile. Ci ripromettiamo perciò di investigare meglio questo aspetto del nostro problema: ciò si può fare tenendo conto esplicitamente di possibili cambiamenti di ibridazione.

Per quanto riguarda in particolare la molecola di azoto, abbiamo già detto che il calcolo è stato condotto sia tenendo conto dei doppietti solitari

(fig. 2, caso A della tabella 4), sia senza tenerne conto (fig. 3, caso B della tabella 4).

L'accordo con i dati sperimentali sembra ugualmente buono in entrambi i casi. Ciò è in armonia con l'idea che le coppie solitarie partecipino assai poco al legame (per un calcolo più rigoroso abbastanza recente V. [15]).

Aggiungiamo infine alcune osservazioni circa il fatto che tutte le curve di energia potenziale sono state tracciate per un intervallo ristretto di valori

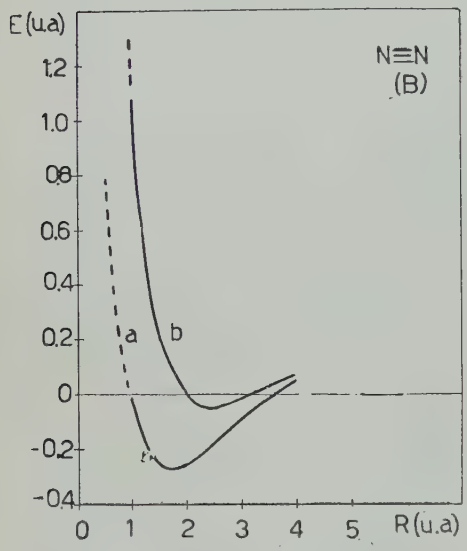


Fig. 3. — Energia potenziale dello stato fondamentale (a) e del primo stato eccitato (b) della molecola di azoto, senza tener conto delle coppie elettroniche solitarie.

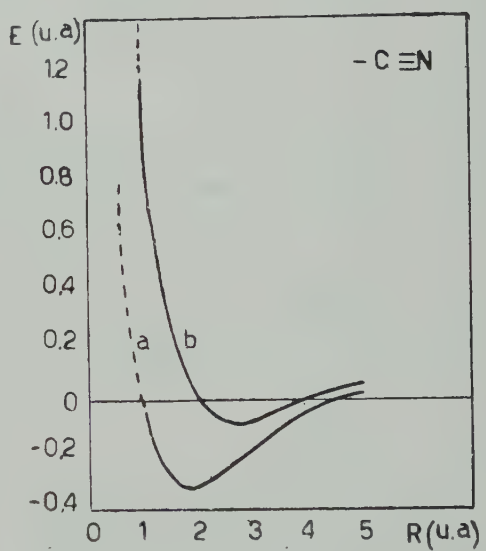


Fig. 4. — Energia potenziale dello stato fondamentale (a) e del primo stato eccitato (b) del triplo legame nitrilico.

della distanza interatomica R. Per quanto riguarda le energie potenziali a distanza molto piccole, la sola cosa che possiamo affermare è che esse, a causa della forma che abbiamo assegnata all'energia di repulsione, tendono tutte all'infinito. Si può discutere se il comportamento asintotico sia correttamente rappresentato da quello della funzione di formula (1): si osservi però che la curva di energia potenziale perde comunque ogni significato per piccoli valori di R. L'unica importanza che potrebbe avere una discussione di questo tipo risiede nella possibilità che essa conduca ad una diversa forma del potenziale repulsivo (e in particolare della sua derivata) per distanze intorno a quella di equilibrio. A questo proposito osserviamo però che un cambiamento della derivata di $V(R)$ porta ad un netto spostamento del minimo della curva dell'energia potenziale totale; la posizione di questo minimo è invece relativamente vicina al valore sperimentale della distanza di legame,

se la derivata di $V(R)$ è $\backsim -\frac{1}{R^2}$ nell'intorno di tale punto. Ciò si verifica appunto con la forma di $V(R)$ riportata in formula (1).

Per quanto riguarda valori di R parecchio più grandi della distanza di equilibrio, osserviamo che anche in questo caso i valori dell'energia potenziale sono poco attendibili. Ciò può derivare dal fatto che, probabilmente, l'ipotesi di Mulliken non è valida per grandi valori della distanza internucleare; inoltre, la già accennata variazione degli integrali coulombiani [16] con la distanza internucleare (variazione della quale noi non abbiamo tenuto conto) può essere responsabile di un erroneo andamento delle curve per grandi valori di R. In particolare, tutte le nostre curve presentano, come è facile dedurre dalle figg. 1-4, un massimo in corrispondenza di valori piuttosto alti di R ($R > 5$ u.a.). Ciò corrisponde al fatto che il potenziale repulsivo da noi adottato finisce per prevalere sull'energia di legame, cosicchè l'energia totale tende a zero (per $R \to \infty$) come la funzione $V(R)$.

L'esistenza di un tale massimo non è a priori impossibile, ma non trova conferma, almeno per gli stati più bassi delle molecole biatomiche, in letteratura [9]. Un recentissimo accenno alla questione delle « code » delle curve di energia potenziale si trova in un lavoro di Vanderslice e Mason [17], che, per molti aspetti, si può considerare complementare del presente studio.

Conclusione.

La precedente discussione è stata contenuta di proposito entro limiti molto ristretti. Infatti, lo scopo della ricerca esposta nella presente nota è stata solo quello di compiere un'analisi preliminare degli elementi necessari alla applicazione del metodo MO-LCAO allo studio delle curve di energia potenziale dei legami chimici, sotto una ipotesi che permette di ridurre al minimo il numero di parametri empirici caratteristici del metodo.

Come si è visto, i risultati di alcuni esempi sono particolarmente buoni, e ciò suggerisce che i procedimenti usati nel presente lavoro possono valere in generale, almeno semiquantitativamente.

In linea di principio, sarebbe stato possibile compiere un esame ancora più approfondito delle curve di energia potenziale, confrontandole, ad esempio, con le ben note curve di Morse [18]; non abbiamo tuttavia ritenuto opportuno istituire un tale confronto, perchè esso sarebbe lecito solo se il metodo usato fosse notevolmente accurato.

Di particolare interesse è il fatto che il presente metodo offre la possibilità di studiare in modo soddisfacente i sistemi σ di molecole abbastanza complesse: si noti infatti che l'ipotesi di Mulliken ha permesso di trattare nello stesso modo sia legami σ che legami π. La possibilità di estendere il metodo MO-LCAO semi-empirico a sistemi saturi è già stata considerata nella nota [6]: noi ci proponiamo di riesaminarla, alla luce dei presenti risultati, in un prossimo lavoro. In tale occasione discuteremo anche la relazione tra indici e distanze di legame che fu suggerita originariamente da Coulson [19],

e che, secondo il nostro procedimento, appare dover essere una necessaria conseguenza della applicazione del metodo MO-LCAO.

Baltimore, Md., USA, Research Institute for Advanced Studies.
Napoli, Scuola di perfezionamento in Fisica teorica e nucleare dell'Università.

Riassunto. — Viene esaminata, tramite alcuni semplici esempi, la possibilità di applicare il metodo MO-LCAO semi-empirico al calcolo delle curve di energia potenziale dei legami chimici. La variazione degli integrali di legame con la distanza è calcolata mediante l'ipotesi che tali integrali siano proporzionali ai corrispondenti integrali di ricoprimento. Le applicazioni fatte danno risultati soddisfacenti.

Summary. — Mulliken's suggestion that bond integrals may be taken as proportional to overlap integrals is used to test a procedure obtaining the potential energy curves of chemical bonds by the semi-empirical MO-LCAO method. Application to a few examples gives satisfactory results and suggests that the procedure reported may serve to treat more complicated cases.

BIBLIOGRAFIA.

[1] Mulliken R. S., *Quelques aspects de la theorie des orbitales moleculaires.* Journ. Chim. Phys., **46**, 515, 675 (1949); V. in particolare pp. 677, 712.

[2] Del Re G., *On the Non-Orthogonality problem in the Semi-Empirical Mo-Lcao Method.* Nuovo Cimento, **17**, 644 (1960).

[3] Moffitt W. *Atomic valence siates and chemical binding.* Repts. on progr. Phys., **17**, 173 (1954).

[4] V. Westeimer H., « *Calculations of the magnitude of steric effects* », in: *Steric effects in organic chemistry,* pp. 544-545. Wiley, New York (1956).

[5] Pritchard H. O. and Skinner H. A. *The concept of electronegativity.* Chem. Rew., **55**, 745 (1955).

[6] Del Re G., *A simple Mo-Lcao method for the calculation of charge distributions in saturated molecules.* Journ. Chem. Soc., 4031, (1958).

[7] Mulliken R. S., Rieke C. A., Orloff D. and Orloff H., *Formulas and numerical tables for overlap integrals.* J. Chem. Phys., **17**, 1248 (1949).

[8] Pullman B. and Pullman A., *Les théories électroniques de la chimie organique.* Masson, Paris, 1952.

[9] Herzberg G., *Molecular spectra and molecular structure.* Van Nostrand, New York, 1959.

[10] Wilkinson P. G. and Mulliken R. S., *Configuration of ethylene in excited states.* J. Chem. Phys., **23**, 1895 (1955).

[11] Cottrell T. L., *The strengths of chemical bonds.* Butterworths, London (1954).

[12] Roothaan C. C. J. and Mulliken R. S., *Molecular orbital treatment of the UV spectra of benzene and borazole.* J. Chem. Phys., **16**, 118 (1948).

[13] Wheland G. W. *Resonance in organic chemistry.* Wiley, New York (1955), p. 669.

[14] Walsh A. D., *The electronic orbitals, shapes and spectra of polyatomic molecules.* J. Chem. Soc., 2325 (1953).

[15] Ransil B. J., *Studies in molecular structure.* II. *Lcao-Mo-Scf wave functions for selected first row diatomic molecules.* Revs. Mod. Phys., **32**, 245 (1960).

[16] Mulliken R. S., *Molecular orbital method and molecular ionization potentials.* Phys. Rev., **74**, 736 (1948).

[17] Vanderslice J. J. and Mason E. A., *Quantum mechanical calculations of short-range intermolecular forces.* Revs. Mod. Phys., **32**, 417 (1960).

[18] Morse P. M., *Diatomic molecules according to the wave mechanics.* II. *vibrational levels.* Phys. Rev., **34**, 57 (1929).

[19] Coulson C. A., *La valenza.* Zanichelli, 1955.

Criteri d' instabilità per i moti merostatici di un sistema olonomo

Nota (*) *del dott.* **Luigi Salvadori**, *presentata dal socio* **Carlo Tolotti**

(Adunanza del dì 3 dicembre 1960)

1. — Consideriamo un sistema S a vincoli olonomi, bilaterali, lisci ed indipendenti dal tempo, soggetto ad una sollecitazione conservativa. Riferito tale sistema ad una n-pla di coordinate lagrangiane indipendenti $q_1, q_2, \ldots, q_n$, supponiamo che i parametri $q_1, q_2, \ldots, q_m$ $(m < n)$ abbiano carattere ciclico, cioè che da essi non dipendano i coefficienti della forza viva T ed il potenziale U. Sussistono, in questa ipotesi, gl'integrali primi

$$\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} = c_i \qquad (i = 1,2,\ldots,m), \tag{1}$$

i quali forniscono m equazioni lineari tra le $\dot{q}$ a coefficienti dipendenti dalle sole q_h $(h = m+1, m+2, \ldots, n)$ nonchè dalle costanti c_i.

Mediante queste relazioni, risolubili rispetto alle $\dot{q}_i$ $(i = 1, 2, \ldots, m)$, la forza viva e l'energia totale $H = T - U$ prendono le espressioni [1])

$$T^* = T_2^* + T_0^* \tag{2}$$

$$H^* = T_2^* + T_0^* - U \ , \tag{3}$$

in cui non figurano termini lineari nelle $\dot{q}$; precisamente T_2^* è una forma quadratica definita positiva nelle $\dot{q}_h$ $(h = m+1, m+2, \ldots, n)$ con coefficienti dipendenti delle q_h, mentre T_0^* designa una funzione delle q_h, nonchè delle c_i.

Sia L^* la funzione lagrangiana ridotta, cioè la funzione

$$L^* = T_2^* - T_0^* + T_1 + U \ , \tag{4}$$

ove T_1 è una certa forma lineare nelle $\dot{q}_h$ $(h = m+1, m+2, \ldots, n)$ a coefficienti dipendenti dalle q_h, c_i; ebbene posto

---

*) Il presente lavoro fa parte della realizzazione del programma del gruppo di ricerca n. 19 del C.N.R.

1) Cfr. Levi Civita ed Amaldi, *Lezioni di meccanica razionale*, Vol. II, P. I, Bologna, Zanichelli, 1951, cap. V, n. 45, 46.

$$(5) \qquad p_h = \frac{\partial L^*}{\partial \dot{q}_h} \qquad (h = m+1,\ m+2,\ldots,n),$$

la determinazione delle coordinate non ignorate q_h si può far dipendere dalla risoluzione del sistema canonico

$$(6) \qquad \begin{cases} \dot{p}_h = -\dfrac{\partial \mathcal{K}^*}{\partial q_h} \\ \dot{q}_h = \dfrac{\partial \mathcal{K}^*}{\partial p_h} \end{cases} \qquad (h = m+1,\ m+2,\ldots,n),$$

essendo $\mathcal{K}^*$ la stessa H^* espressa, mediante le (5), come funzione delle p_h, q_h.

Consideriamo ora i moti merostatici di S, cioè i moti in cui si conservano costanti i parametri non ignorati q_h $(h = m+1,\ m+2,\ldots,n)$; ove si tenga conto delle (5) si riconosce che sono allora costanti anche le p_h. Per un generico σ di tali moti indicheremo con $\overline{q}_h$, $\overline{p}_h$ i valori costanti delle variabili q_h e p_h, $\overline{c}_i$ i valori delle costanti c_i, con $\overline{T}_0^*$, $\overline{H}^*$, $\overline{\mathcal{K}}^*$, $\overline{T}_1$ le funzioni T_0^*, $\overline{H}^*$, $\mathcal{K}^*$, T_1 una volta che in esse si sia posto $c_i = \overline{c}_i$ e con F infine la funzione delle q_h in cui si trasforma $\overline{\mathcal{K}}^*$ per $p_h = \overline{p}_h$.

Come ho dimostrato in un mio precedente lavoro [2]), ampliando il contenuto di una proposizione indicata da Routh, sulla stabilità di σ sussiste il seguente teorema che si presenta nella stessa forma del criterio di Dirichlet sulla stabilità delle posizioni d'equilibrio:

1. *Se la funzione* $\overline{T}_0^* - U$ *è per* $q_h = \overline{q}_h$ *minima effettiva, per il moto* σ *vi è stabilità ridotta ai parametri* q_h, $\dot{q}_h$ (rispetto a tutte le piccole perturbazioni di esso, senza cioè la limitazione contenuta nell'anzidetta proposizione di Routh che σ sia stabile solo rispetto alle perturbazioni verificanti le condizioni $c_i = \overline{c}_i$).

Scopo della presente Nota è invece indicare, per i moti merostatici in esame, alcuni criteri d'instabilità.

Anzitutto nel caso in cui nello sviluppo in serie di potenze di $q_h - \overline{q}_h$ di ognuno dei coefficienti di $\overline{T}_1$

$$a_h = \frac{\partial T_1}{\partial \dot{q}_h} \qquad (h = m+1,\ m+2,\ldots,n),$$

manchino i termini di primo grado, il teorema I ammette (n. 2) il teorema inverso seguente che ha la stessa forma di un criterio di Liapounoff [3]) sulle posizioni d'equilibrio:

---

[2]) L. Salvadori, *Un'osservazione su di un criterio di stabilità del Routh*. Rend. Acc Sc. fis. e mat. della Soc. Naz. di Scienze, Lettere ed Arti in Napoli, 1953.

[3]) A. Liapounoff: *Problème général de la stabilité du mouvement*. Princeton University Press (1949), cap. II, n. 25.

II. *Condizione sufficiente affinchè* σ *sia instabile rispetto alle quantità* q_h, $\dot{q}_h$ *è che la funzione* $\overline{T}_0^* - U$ *non abbia per* $q_h = \overline{q}_h$ *un minimo, essendo però l'assenza del minimo riconoscibile dall'esame dei valori locali delle derivate seconde.*

Se poi, più particolarmente, i coefficienti a_h sono costanti si ha, in forma analoga ad un altro criterio di LIAPOUNOFF [4]) sulle posizioni d'equilibrio, il teorema:

III. *Condizione sufficiente affinchè* σ *sia instabile rispetto alle quantità* q_h, $\dot{q}_h$ *è che la funzione* $T_0^* - U$ *abbia per* $q_h = \overline{q}_h$ *un massimo effettivo* (qualunque sia l'ordine delle derivate dall'esame dei cui valori locali il massimo sia riconoscibile).

I teoremi II e III, validi nei casi particolari dianzi detti, *non sono però validi in generale* (n. 2 in fine) e quindi il teorema I non è in generale suscettibile della inversione analoga a quella realizzata dal LIAPOUNOFF per il criterio di DIRICHLET sulla stabilità delle posizioni d'equilibrio. Tuttavia, come mostreremo al n. 3, si ha nel caso generale, come parziale inversione del teorema I, il seguente criterio di instabilità che, sebbene non comprenda nemmeno tutti i casi in cui l'instabilità può essere accertata sulle equazioni lineari col metodo degli esponenti caratteristici, ha il pregio di rientrare, come d'altronde i teoremi I, II, III, tra i criteri coi quali, nello spirito del 2° metodo di LIAPOUNOFF [5]), lo studio della stabilità si riduce all'esame di opportune funzioni associate al sistema di equazioni del moto:

IV. *Condizione sufficiente affinchè* σ *sia instabile rispetto alle quantità* q_h, $\dot{q}_h$ *è che* F *abbia per* $q_h = \overline{q}_h$ *un massimo effettivo riconoscibile dall'esame dei valori locali delle derivate seconde.*

2. — Osserviamo innanzi tutto che in virtù delle (5) l'esame della stabilità di σ rispetto alle variabili $\dot{q}_h$, q_h, non differisce dall'analogo esame rispetto alle variabili q_h, p_h.

Consideriamo ora i moti per cui sono verificate le condizioni $c_i = \overline{c}_i$; posto per un generico di questi

$$(7) \qquad x_h = p_h - \overline{p}_h \ , \quad y_h = q_h - \overline{q}_h \quad (h = m+1, m+2, \dots, n),$$

le relative equazioni differenziali si scrivono

$$(8) \qquad \dot{x}_h = \frac{\partial \overline{\mathcal{K}}^*}{\partial y_h} \ , \quad \dot{y}_h = \frac{\partial \overline{\mathcal{K}}^*}{\partial x_h} \quad (h = m+1, m+2, \dots, n) \ .$$

---

[4]) Cfr. loc. cit. in [3]), cap. I, n. 16, es. II.

[5]) Cfr. loc. cit. in [3]), cap. I, n. 5.

In quanto alla determinazione di $\overline{\mathcal{K}}^*$, posto

$$T_2^* = \frac{1}{2} \sum_{m+1}^{n}{}_{hk} a_{hk} \dot{q}_h \dot{q}_k \quad ,$$

si ha dalle (4), (5)

$$(9) \qquad p_h = \frac{1}{2} \sum_{m+1}^{n}{}_{k} a_{hk} \dot{q}_k + a_h \qquad (h = m+1, m+2, \ldots, n)$$

e quindi

$$\overline{\mathcal{K}}^* = \frac{1}{2} \sum_{m+1}^{n}{}_{hk} \alpha_{hk} (p_h - a_h)(p_k - a_k) + \overline{T}_0^* - U \ ,$$

essendo α_{hk} il reciproco di a_{hk} nel determinante $|| a_{hk} ||$.

In corrispondenza al moto σ $(q_h = \bar{q}_h , \dot{q}_h = 0)$ le (9) forniscono per le p_h i valori

$$\overline{p}_h = \overline{a}_h \qquad (h = m+1, m+2, \ldots, n) \ ,$$

essendo $\overline{a}_h$ il valore di a_h per $q_k = \bar{q}_k$ $(k = m+1, m+2, \ldots, n)$; tenendo conto di ciò e delle (7) si ha infine

$$(10) \qquad F = \frac{1}{2} \sum_{m+1}^{n}{}_{hk} \alpha_{hk} (\overline{a}_h - a_h)(\overline{a}_k - a_k) + \overline{T}_0^* - U$$

$$(11) \qquad \overline{\mathcal{K}}^* = \frac{1}{2} \sum_{m+1}^{n} \alpha_{hk} x_h x_k + \sum_{m+1}^{n} \alpha_{hk} (\overline{a}_h - a_h) x_k + F \ .$$

Osserviamo ora che disponendo opportunamente della costante arbitraria a meno della quale è definita U, si può ottenere che per $y_h = 0$ $(h = m+1, m+2, \ldots, n)$ risulti $F = O$; poichè inoltre dalla (8_1) traesi facilmente (imponendo che essa sia verificata per valori tutti nulli delle x, y) che quando le y sono tutte nulle è

$$(12) \qquad \frac{\partial F}{\partial y_h} = 0 \qquad (h = m+1, m+2, \dots, n) \ ,$$

si riconosce che lo sviluppo della F in serie di potenze delle y comincia con i termini di grado non inferiore a 2.

Ciò premesso, osserviamo che, poichè la forma quadratica nelle $\bar{a}_h - a_h$.

$$\frac{1}{2} \sum_{m+1}^{n}{}_{hk} \alpha_{hk} (\bar{a}_h - a_h)(\bar{a}_k - a_k) \ ,$$

è definita positiva, le parti di grado 2 degli sviluppi di F e $T_0^* - U$ coincidono quando e solo quando nello sviluppo (in serie di potenze delle y) delle quantità a_h mancano i termini di primo grado. Ma questa è anche la condizione necessaria e sufficiente (per essere le quantità α_{hk} i coefficienti di una forma quadratica definita positiva) affinchè sia nulla la parte di secondo grado nello sviluppo, in serie di potenze delle x , y , della funzione

$$\sum_{m+1}^{n}{}_{hk} \alpha_{hk} (\bar{a}_h - a_h) x_k \ .$$

Cioè *quando e solo quando* nello sviluppo delle a_h mancano i termini di primo grado si ha

$$(\bar{\mathcal{K}}^*)_2 = \frac{1}{2} \sum_{hk} \bar{\alpha}_{hk} x_h x_k + (\bar{T}_0^* - U)_2 \ ,$$

ove l'indice 2 sta a ricordare che delle grandezze in parentesi si considera la parte di secondo grado dello sviluppo in serie di potenze e con $\bar{\alpha}_{hk}$ si denota il valore di α_{hk} corrispondente a valori tutti nulli delle y. In base a questa espressione di $(\bar{\mathcal{K}}^*)_2$ si riconosce subito che le

$$(13) \qquad \dot{x}_h = \frac{\partial(\bar{\mathcal{K}}^*)_2}{\partial y_h} \ , \ \dot{y}_h = \frac{\partial(\bar{\mathcal{K}}^*)_2}{\partial x_h} \qquad (h = m+1, m+2, \dots, n)$$

coincidono con le equazioni differenziali lineari mediante le quali sono definite nella prima approssimazione le piccole oscillazioni, *intorno ad una posizione d'equilibrio*, di un sistema olonomo con $n - m$ gradi di libertà, a

vincoli indipendenti dal tempo e soggetto ad una sollecitazione conservativa di potenziale $U - \overline{T}_0^*$.

Onde il teorema II si identifica col primo dei criteri di Liapounoff citati al n. 1 (salvo assumere $\overline{T}_0^* - U$ al posto di $-U$).

Se più particolarmente si suppone che i coefficienti a_h siano costanti, si ha

$$F = \overline{T}^*_0 - U \quad ,$$

e risulta verificato anche il teorema III. Ciò segue subito dal secondo dei criteri di Liapounoff citati al n. 1 e dall'osservazione che le (8) questa volta assumono *esattamente* (e non soltanto nell'approssimazione lineare) la stessa forma delle equazioni del moto di un sistema olonomo a $n - m$ gradi di libertà a vincoli fissi e soggetto ad una sollecitazione conservativa di potenziale $U - \overline{T}_0^*$ (non recando a tali equazioni alcun contributo i termini di T_1).

Si osservi infine che se per un valore di h almeno, la parte di grado 1 dello sviluppo di $\overline{a}_h - a_h$ è non nulla, $(\overline{\mathcal{K}}^*)_2$ conterrà certamente termini misti in x, y ed allora le radici dell'equazione determinante associata al sistema (13) (*esponenti caratteristici*) possono essere tutte immaginarie pure senza che $(\overline{\mathcal{K}}^*)_2$ sia definita e ciò anche se $(\overline{T}_0^* - U)_2$ non è identicamente nulla. Ponendoci in questo caso, risulta parimenti non definita la forma quadratica nelle $\dot{q}$, y mediante cui viene espressa $(H^*)_2$. Ma in virtù della (3) è

$$(\overline{H}^*)_2 = (T_2^*)_2 + (\overline{T}_0^* - U)_2$$

ed allora, avendo escluso che $(\overline{T}_0^* - U)_2$ sia identicamente nulla, ed essendo $(T_2^*)_2$ una forma quadratica nelle $\dot{q}_h$ definita positiva, dovrà essere $(\overline{T}_0^* - U)_2$ una forma quadratica nella y_h o indefinita, oppure definita negativa.

Ciò prova come i teoremi II e III non siano in generale validi e come il teorema I non sia quindi in generale suscettibile della inversione analoga a quella realizzata, nel caso dell'equilibrio, dal Liapounoff, per il criterio di stabilità del Dirichlet.

3. — Passiamo ora a dimostrare il teorema IV. A tale scopo notiamo che essendo verificate le (12) e la condizione $F = O$, l'ipotesi formulata nell'enunciato del teorema IV sul massimo di F, equivale a supporre che $(F)_2$ sia una forma quadratica nelle y definita negativa.

Ciò premesso, prendiamo in esame la funzione

$$V = \sum_{m+1}^{n} x_h \, y_h \; ;$$

assumendo per x_h, y_h le espressioni (8), si ha

$$\frac{dV}{dt} = \sum_{m+1}^{n} \left(x_h \frac{\partial \bar{\mathcal{K}}^*}{\partial x_h} - y_h \frac{\partial \bar{\mathcal{K}}^*}{\partial y_h} \right) ,$$

donde traesi subito che questa derivata è una funzione delle x_h, y_h nel cui sviluppo in serie di potenze i termini di grado più basso costituiscono una forma quadratica data da

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_2 = \sum_{m+1}^{n} \left(x_h \frac{\partial (\bar{\mathcal{K}}^*)_2}{\partial x_h} - y_h \frac{\partial (\bar{\mathcal{K}}^*)_2}{\partial y_h} \right) . \tag{13}$$

Indichiamo con M la somma dei termini di $(\mathcal{K}^*)_2$ contenenti soltanto le x e con N la somma dei termini misti nelle x, y; sarà allora per la (11)

$$(\bar{\mathcal{K}}^*)_2 = M + N + (F)_2 .$$

Per il teorema di Eulero si ha

$$\sum_{m+1}^{n} x_h \frac{\partial M}{\partial x_h} = 2M ; \sum_{m+1}^{n} y_h \frac{\partial (F)_2}{\partial y_h} = 2 (F)_2$$

$$\sum_{m+1}^{n} x_h \frac{\partial N}{\partial x_h} = \sum_{m+1}^{n} y_h \frac{\partial N}{\partial y_h} = N ,$$

con che la (13) si scrive

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_2 = 2 \left| M - (F)_2 \right|$$

da cui

$$\frac{dV}{dt} = 2 \left| M - (F)_2 \right| + Q ,$$

essendo Q una funzione delle x, y nel cui sviluppo in serie di potenze di queste variabili non si hanno termini di grado inferiore al 3°.

Si vede con ciò, tenendo conto della espressione di M che si deduce dalla (11), che la $\frac{d\,V}{d\,t}$ è una funzione delle x, y *definita positiva* [6]) mentre che V, invece, è certamente, per valori comunque piccoli in valore assoluto delle x, y, suscettibile di assumere valori di segno contrario. Il teorema IV è pertanto una conseguenza di un ulteriore teorema di Liapounoff [7]) sulla instabilità.

Riassunto. — Vengono forniti alcuni criteri d'instabilità per i moti merostatici di un sistema olonomo a coordinate ignorabili, con i quali, in conformità del 2° metodo di Liapounoff, l'instabilità stessa viene riconosciuta attraverso l'esame di opportune funzioni associate al sistema di equazioni differenziali del moto.

Summary. — Some instability criteria for steady motions of an holonomic system with ignorable coordinates are furnished. By means of these criteria, in conformity with the 2nd method of Liapounoff, the instability itself is shown by the examination of appropriate functions associated with the system of differential motion equations.

---

[6]) Cfr. loc. cit. in [3]), cap. I, n. 15.

[7]) Cfr. loc. cit. in [3]), cap. I, n. 16, Teor. II.

Sulla natura zeolitica del tufo "carpato" della regione vulcanica del Monte Vulture.

Nota del prof. **Riccardo Sersale**, *presentata dal socio ord.* **G. Malquori**

(Adunanza del dì 5 marzo 1960)

Precedenti indagini alle quali ho sottoposto una numerosa serie di tufi vulcanici provenienti da differenti distretti eruttivi [1]) mi hanno consentito di stabilire che tutti i campioni finora esaminati sono di natura zeolitica e che pertanto manifestano tutte le caratteristiche peculiari che sono proprie dei minerali della famiglia delle zeoliti, fra le quali caratteristiche: l'attività « pozzolanica » [2]). Le surricordate indagini mi hanno inoltre permesso di raggruppare i tufi finora studiati secondo il termine zeolitico che predomina nella loro massa cementante [3]), nonchè di suddividerli in due categorie: tufi vulcanici « cripto-zeolitici » [4]) e tufi vulcanici « fanero-zeolitici », quali, ad esempio, il tufo « lionato » ed il « peperino » romano [5]).

Allo scopo di far ancora risaltare le spiccate analogie che sussistono fra i differenti tipi di tufi vulcanici in riguardo alla loro genesi, con la presente ricerca do conto dei risultati ottenuti studiando la composizione mineralo-

---

[1]) Sersale R. *Genesi e costituzione del tufo giallo napoletano.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXV, pp. 181-207. Napoli, 1958.

— Sersale R. *Costituzione dei tufi verdi della regione flegrea.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 355-374. Napoli, 1959.

— Sersale R. *Analogie costituzionali fra il « trass » renano ed il tufo giallo napoletano.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 117-125. Napoli, 1959.

— Sersale R. *Analogie costituzionali fra il tufo giallo napoletano ed il tufo giallo della Gran Canaria.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 441-451. Napoli, 1959.

[2]) Sersale R., Sabatelli V. *Sull'attività « pozzolanica » delle zeoliti.* Nota I. *Reattività dell'herschelite con soluzione d'idrossido di calcio.* Ibidem, [4], XXVII, pp. 263-282. Napoli, 1960.

[3]) Sersale R. *Analogie genetiche e costituzionali fra tufi vulcanici a comportamento « pozzolanico ».* Silicates Ind., XXV, 11, pp. 499-509. Couillet, 1960.

[4]) Sersale R. *Sulla natura zeolitica dei tufi rossi a scorie nere delle regioni Sabazia e Cimina.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVII, pp. 306-319. Napoli, 1960.

[5]) Sersale R. *Sulla natura zeolitica del tufo cosiddetto « lionato » della regione vulcanica dei Colli Albani.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 110-116. Napoli, 1959.

— Sersale R. *Sulla natura zeolitica del tufo « lionato ».* Nota II. *Risultati dell'esame di altri campioni provenienti dalla regione vulcanica dei Colli Albani.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 206-221. Napoli, 1959.

— Sersale R. *Sulla natura zeolitica del « peperino » romano.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 222-234. Napoli, 1959.

gica e chimica, nonchè le caratteristiche di comportamento, di un campione di tufo giallo proveniente da un altro distretto eruttivo: quello del Monte Vulture (Potenza). Questa indagine si ricollega pertanto ad un precedente studio sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale e, specificatamente, ad una nota che ha preso in considerazione la trasformazione, a seguito di azioni idrotermali, di un'ossidiana artificiale, preparata per fusione e successiva tempra della lava del Monte Vulture [6]).

* * *

Il campione di tufo che costituisce oggetto della presente ricerca è stato raccolto dallo scrivente nel corso di un'escursione nella provincia vulcanica del Vulture. La cava, attualmente in abbandono, nella quale è stato prelevato il campione è la cava vecchia « Severini » a San Gilio (Melfi), citata anche nella monografia del prof. F. Penta [7]); il fronte di cava dalla quale è stato staccato il campione di tufo in esame è visibile in tav. I, A.

Delle indagini a cui ho sottoposto il campione di tufo, riferisco brevemente nel corso della nota.

Analisi chimica.

I risultati dell'analisi, eseguita sul campione preventivamente polverizzato, sono riportati in tab. I.

TABELLA I.

(percentuale sul secco a 105°C)

SiO_2	54,96
$Al_2O_3(+TiO_2+Mn_3O_4)$	19,08
Fe_2O_3	2,66
FeO	0,36
MgO	1,09
CaO	4,20
K_2O	3,93
Na_2O	3,89
CO_2	0,36
H_2O+	9,73
	100,26
Residuo all'attacco acido basico blando *)	31,96
Residuo all'attacco acido basico secondo le Norme Ufficiali Italiane	23,08

[6]) Sersale R. *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale.* Nota V. *Analcimizzazione di un'ossidiana artificiale ricavata attraverso la fusione dell'haüynofiro di Melfi.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI, pp. 394-404. Napoli, 1959.

[7]) Penta F. *I materiali da costruzione dell'Italia meridionale.* Vol. II. Napoli, Fondaz. Politecnica del Mezzogiorno, pag. 372. 1935.

*) Con le modalità descritte nella nota: *Genesi e costituzione del tufo giallo napoletano.* L.c. a nota [1]), pag. 191.

Si noti l'alto tenore di acqua stabilmente fissata, nonchè i sensibili quantitativi di calcio e di alcali.

La composizione chimica della roccia in istudio non appare molto dissimile da quella del tufo giallo napoletano [8]). Le differenze di maggior rilievo, peraltro contenute in ristretti limiti, riguardano infatti più che altro: gli alcali, più elevati, e la silice e l'allumina, più basse, nel tufo giallo napoletano.

Come per il tufo giallo napoletano, il residuo all'attacco acido basico è basso.

Analisi ottica.

In tav. I, B, è riportata la riproduzione fotografica (1 : 1) della roccia studiata.

All'esame ad occhio nudo risalta immediatamente la presenza nel tufo in oggetto di numerosi vacuoli, del diametro di circa 2 ÷ 3 mm (in nero nella riproduzione), abbondantemente distribuiti nella massa, vacuoli che rappresentano, insieme con la quasi totale assenza di pomici o di scorie, la caratteristica più rilevante del tufo « carpato ». È probabilmente dalla presenza dei su accennati vacuoli che il tufo in istudio trae l'appellativo di « carpato », per analogia con il *càrparo* pugliese, indicato anche con il nome di tufo [9]), che è un tipo di calcare arenaceo, porosissimo.

Nel tufo in esame le pareti dei vacuoli sono tappezzate da una materia di colore bianco-giallognolo, friabile, e che pertanto può agevolmente esser raccolta mediante leggera abrasione e separata dalla massa compatta. La identificazione di detta materia è risultata possibile, con tutta sicurezza, solo per via roentgenografica, come riferirò più avanti.

Sempre mediante esame ad occhio nudo è possibile ancora riconoscere numerosi cristallini trasparenti, individuati successivamente al microscopio come sanidino, abbondantemente distribuiti nella massa.

All'esame al microscopio, in sezione sottile (cfr. tav. II), il tufo « carpato » mostra una massa omogenea, colorata in giallo, costituita da un impasto di frammenti di minerali, fra i quali, particolarmente abbondante, il sanidino, visibile anche ad occhio nudo e, chiaramente, in microfotografia n. 1. Numerosi altresì gli inclusi a sanidino (microfotografia n. 2); assai meno frequenti i frammenti di cristalli di granato (microfotografia n. 3), di pirosseno (microfotografia n. 4) e, raro, l'anfibolo.

Come già posto in rilievo, le pomici sono praticamente assenti. Ciò co-

---

[8]) Sersale R. L.c. a nota [1]), pag. 187.

[9]) Artini E. *Le Rocce*, pag. 611. Milano, Hoepli, 1959.

stituisce la differenza più notevole rispetto al tufo giallo napoletano, il quale, al contrario, è ricco di pomici e praticamente privo di vacuoli.

Le microfotografie n.ri 5 e 6 della stessa tav. II riproducono le osservazioni eseguite, in sezione sottile, in prossimità delle pareti dei vacuoli sopra ricordati.

È riconoscibile la presenza della materia cristallina che li tappezza.

Per quanto l'esame a nicols incrociati non escluda che essa presenti una debolissima birifrangenza, le dimensioni, assai piccole, dei cristalli che costituiscono la suddetta materia, non consentono tale asserzione senza riserve.

La massa cementante, giallastra, che costituisce l'impasto nel quale sono distribuiti i frammenti dei minerali posti in evidenza o segnalati, accusa infine, anche questa volta, un comportamento isotropo.

Analisi roentgenografica.

I diffrattogrammi del tufo in esame, registrati mediante spettrometro a contatore di Geiger (radiazione CuK_α) e rilevati in condizioni operative identiche, sono riportati in fig. 1.

Anzitutto è stato eseguito il diffrattogramma della materia friabile che, come più sopra è stato posto in evidenza, tappezza le pareti dei vacuoli e talvolta li riempie, materia che è stata pazientemente raccolta mediante leggera abrasione, evitando, quanto più possibile, di inquinarla con quella sulla quale si adagia e che costituisce invece la massa della roccia.

È risultato, ed appare chiaramente dall'osservazione della fig. 1, che il diffrattogramma ottenuto, B, mostra la presenza di tutte le linee dello spettro della *cabasite* (cfr. A con B). Il diffrattogramma C, rilevato su polvere ottenuta invece dalla semplice macinazione della roccia in istudio, presenta — accanto alle linee dello spettro della cabasite, computate ed anche questa volta riconoscibili — le linee principali dello spettro dell'ortoclasio, nonchè quelle dello spettro dell'analcime (D).

La linea di maggiore intensità del diffrattogramma C (picco fuori scala) appartiene appunto allo spettro dell'ortoclasio (3,25 Å) ed è, come è ovvio, appena percettibile nello spettrogramma B. La presenza delle linee principali dello spettro dell'ortoclasio si accorda con quanto posto in luce per via ottica, e cioè, con la segnalata presenza di abbondanti frammenti di fenocristalli di sanidino, visibili anche ad occhio nudo, nonchè di numerosi inclusi a sanidino distribuiti nel tufo in istudio (cfr. microfotografie n.ri 1 e 2 in tav. II).

In base all'analisi roentgenografica risulta quindi possibile individuare con tutta sicurezza come *cabasite* la materia friabile che tappezza i vacuoli della roccia studiata e che esaminata al microscopio, in sezione sottile ed

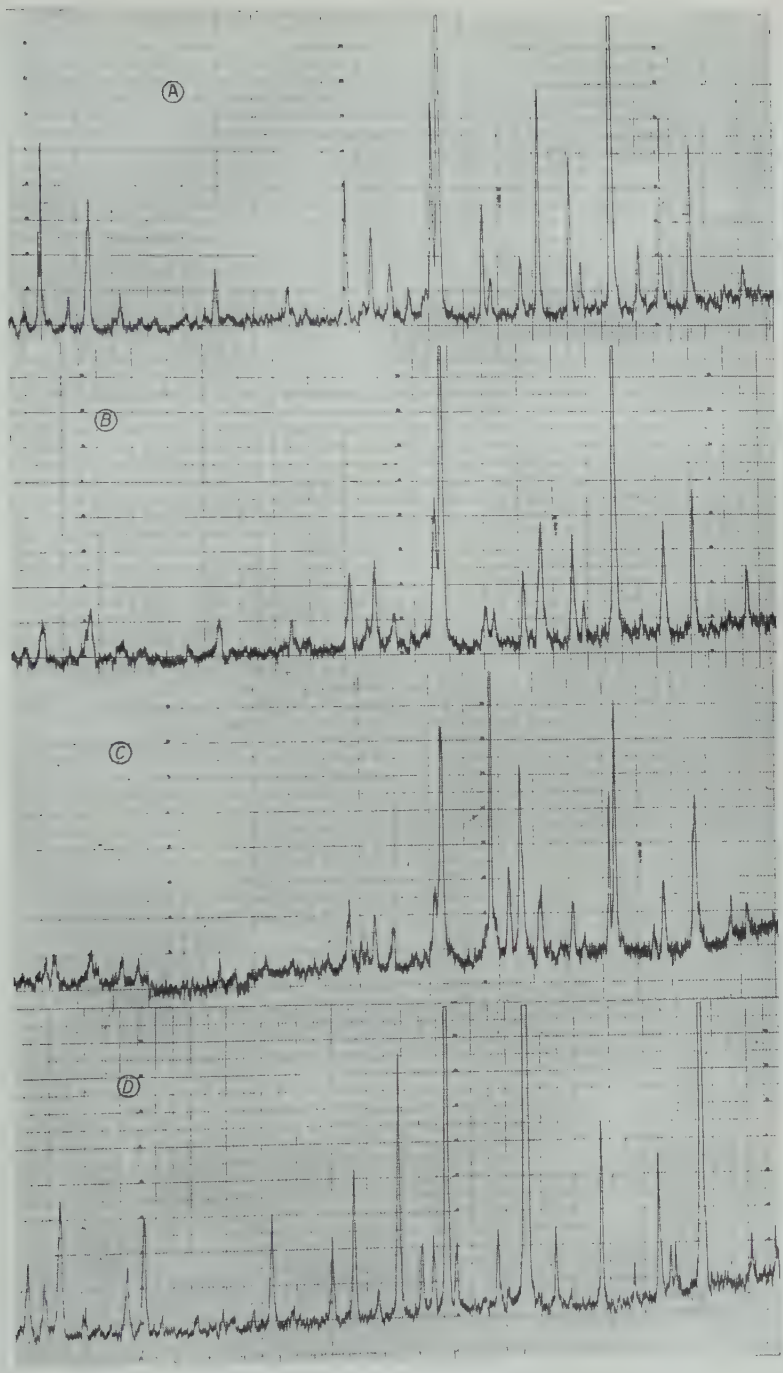


Fig. 1. — Radiazione CuK_{α}. Zona compresa fra 5 e 27,5° Θ.

a nicols incrociati, si presenta sotto forma di cristalli assai minuti, i quali sembrano accusare una debole birifrangenza.

Risulta altresì possibile, sempre per via roentgenografica, individuare la stessa *cabasite* quale costituente predominante nella massa di fondo, cementante, del tufo « carpato », la quale massa, all'esame ottico in sezione sottile ed in luce polarizzata, accusa comportamento isotropo. Il diffrattogramma pone altresì in evidenza la presenza, nella suddetta massa, delle linee dell'*analcime,* accanto a quelle della *cabasite.*

Si è quindi in presenza di un altro esempio di « tufo zeolitico », il quale al pari di numerosi altri tufi vulcanici di differente tipo mineralogico e chimico e appartenenti a diversi distretti eruttivi, come ad esempio: il tufo « lionato » dei Colli Albani [10]) o il tufo rosso a scorie nere delle regioni: Sabazia e Cimina [11]) — contiene la *cabasite* come termine zeolitico predominante nella massa d'impasto.

In considerazione di quanto posto in luce dalle osservazioni ottiche, si ritiene più giusto includere il tufo « carpato » nella categoria dei tufi « fanerozeolitici ».

* * *

Ho voluto confermare mediante le analisi termiche: differenziale e ponderale le deduzioni tratte dalle indagini fin qui esposte.

Analisi termo-ponderale.

Il diagramma ottenuto è riportato in fig. 2 nella sua riproduzione fotografica originale. Esso mostra che la espulsione dell'acqua stabilmente fissata, messa in evidenza mediante analisi chimica, avviene, per effetto del trattamento termico, con andamento regolare, come per i minerali e per i « tufi zeolitici ». L'intervallo di temperatura nel quale inizia e si completa la suddetta espulsione dell'acqua di costituzione è compreso fra i 100 ed i 550°C.

Analisi termica differenziale.

È stata eseguita, adoperando la solita attrezzatura Le Chatelier-Saladin, sul tufo polverizzato e passante allo staccio di 900 maglie/cm^2.

Il diagramma del tufo studiato compare in fig. 3 nella sua riproduzione

---

[10]) Sersale R. L.c. a nota [5]).

[11]) Sersale R. L.c. a nota [4]).

fotografica originale. Esso risulta caratterizzato dalla presenza dei seguenti effetti termici:

— un cospicuo effetto endotermico, che costituisce il tratto più significativo del diagramma, compreso nell'intervallo di temperatura 20 ÷ 500°C, con massimo intorno ai 260°C. Il tratto di curva che interessa detto effetto

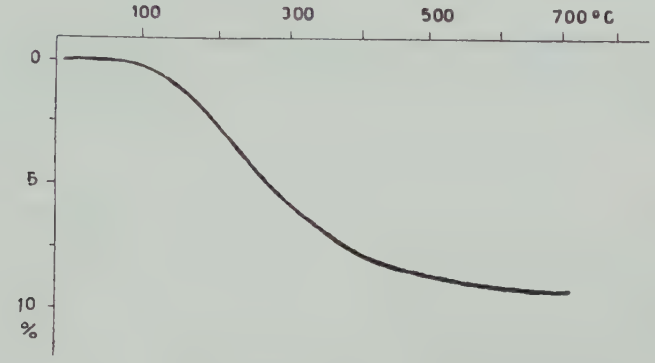


Fig. 2. — Diagramma perdita di peso/temperatura.

endotermico principale, consente inoltre di riconoscere la presenza di due flessi: il primo a circa 375°C e l'altro a circa 515°C;

— un effetto esotermico, assai debole, con massimo intorno agli 800°C;

— un effetto endotermico, assai debole, compreso nell'intervallo di temperatura 800-900°C.

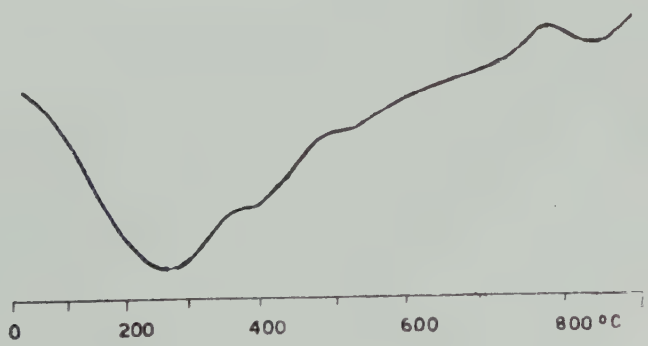


Fig. 3. — Diagramma dell'analisi termica differenziale.

Il profilo del diagramma termodifferenziale è analogo a quello registrato per una serie numerosa di « tufi zeolitici ».

L'effetto endotermico principale è da attribuirsi alla disidratazione termica della matrice zeolitica del tufo studiato.

Fra gli effetti minori, il debole effetto endotermico, che si inserisce in quello principale, alla temperatura di 515°C, può esser attribuito alla pre-

senza di molto piccole quantità di « minerali delle argille » e pertanto tali da non poter esser rivelate per via termo-ponderale. Alla presenza di dette piccole quantità di « minerali delle argille » è, probabilmente, da ricollegarsi anche l'effetto esotermico intorno agli 800°C.

L'effetto endotermico con massimo alla temperatura di circa 850°C, può infine giustificarsi con la decomposizione delle assai modeste quantità di carbonato di calcio che l'analisi chimica ha rivelate (cfr. tab. I).

Le indagini complementari: analisi differenziale ed analisi termo-ponderale, confermano pertanto le deduzioni tratte per via roentgenografica, le quali, a loro volta, trovano appoggio nei risultati dell'indagine ottica.

* * *

Avendo accertato che anche il tufo « carpato » è di natura zeolitica, ho ritenuto indispensabile corredare la presente ricerca anche dei dati relativi alle caratteristiche di comportamento della roccia in esame.

Ho, come al solito, eseguite le prove di valutazione: della capacità di scambio basico e dell'attività « pozzolanica » del tufo in istudio.

I risultati ottenuti da queste due ultime valutazioni, sono riportati qui di seguito.

Valutazione della capacità di scambio basico.

Le determinazioni sono state eseguite con le modalità descritte in precedenti lavori [12]). Ho effettuate due prove; nella prima ho adoperato come liquido di contatto la soluzione (N/10 circa) di cloruro d'ammonio, nella seconda, la soluzione di nitrato d'argento (N/10 circa).

In fig. 4 riporto la rappresentazione grafica dei dati ottenuti, dati che raccolgo anche in tab. II.

I risultati ottenuti dimostrano che in accordo con la sua natura zeolitica il tufo « carpato » possiede un'apprezzabile capacità di scambio di ioni. Il sensibile scambio degli ioni calcio del tufo con quelli della soluzione di cimento, comprovano che nella matrice zeolitica della roccia in oggetto è presente un termine eminentemente calcico: la *cabasite*. Il sensibile scambio degli ioni sodio del tufo con quelli di argento della soluzione di cimento, si accordano con la segnalata presenza anche di un termine sodico: l'*analcime*.

Saggio di « pozzolanicità ».

Come per tutti gli altri campioni di tufi vulcanici che ho studiato [13]), ho preparato un cemento « pozzolanico » mediante aggiunta, in appropriato

[12]) Sersale R. L.c. a nota [1]).

[13]) Sersale R. *Ricerche sperimentali sulla costituzione, sulla genesi e sul comportamento chimico dei tufi vulcanici.* XVII° Congresso della Soc. Miner. It. Napoli, 1960.

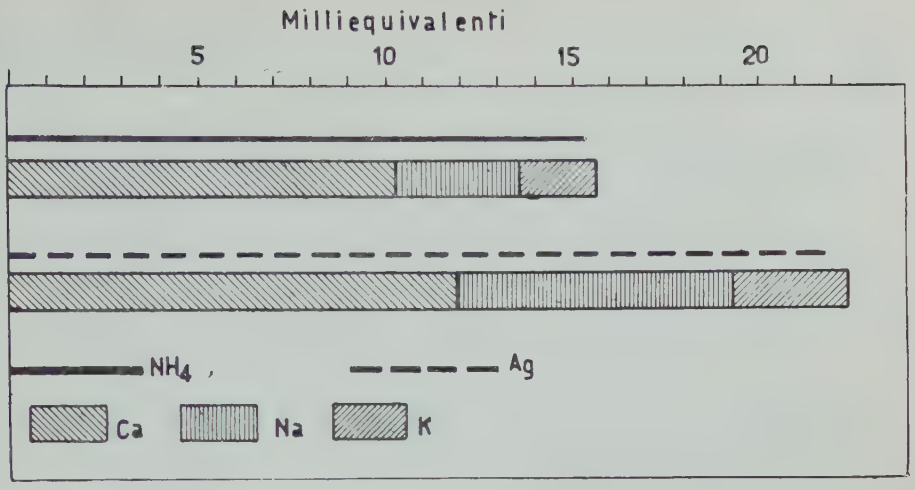


Fig. 4. — Rappresentazione delle prove di scambio, di cui alla tab. II.

rapporto, di tufo « carpato », polverizzato e passante allo staccio di 10.000 maglie/cm², a clinker di portland di pari finezza. Ho sottoposto il cemento « pozzolanico » così ottenuto al saggio proposto da N. Fratini [14]).

TABELLA II.

Capacità di scambio basico.

Soluzione di contatto adoperata nella prova (N/10 circa)	Milliequivalenti rimossi dalla soluzione	Milliequivalenti passati in soluzione			Totale milliequivalenti scambiati
		Ca	Na	K	
Nitrato d'ammonio	15.45	10.26	3.36	2.08	15.70
Nitrato d'argento	22.04	11.87	7.41	3.16	22.44

I valori analitici che il saggio mi ha fornito sono riportati in tab. III e compaiono nel grafico in fig. 5, dal cui esame risalta la positività della prova.

Può pertanto concludersi che, in armonia con la sua natura zeolitica, anche il tufo « carpato » è, in senso tecnico, una buona « pozzolana ».

---

[14]) Fratini N. *Ricerche sulla calce d'idrolisi nelle paste di cemento.* Nota II. *Proposta di un saggio per la valutazione chimica dei cementi pozzolanici.* Ann. Chim., XL, pp. 461-469. Roma, 1950.

Le indagini alle quali ho sottoposto tutti i tufi vulcanici che finora ho studiati hanno compreso anche il trattamento idrotermale della roccia pol-

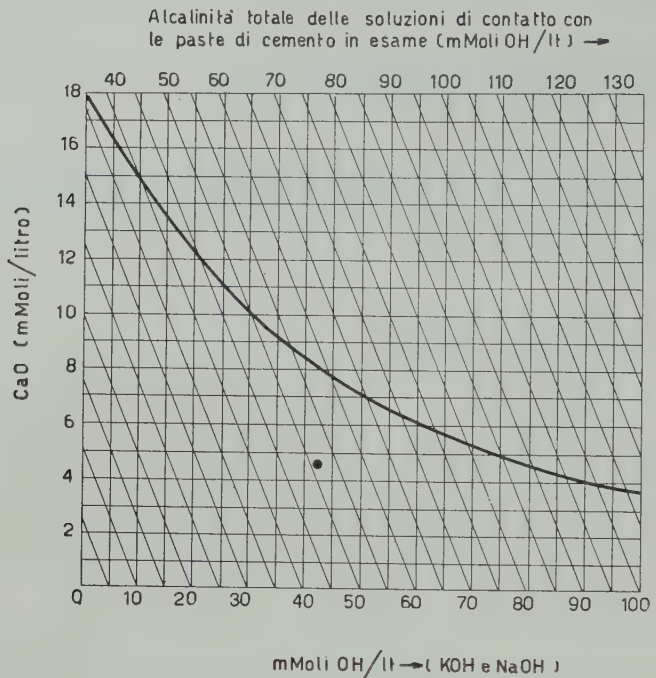


Fig. 5. — Rappresentazione del risultato del saggio di « pozzolanicità », di cui alla tab. III.

verizzata, con lo scopo di stabilire — come ho fatto anche a partire da singoli minerali zeolitici [15]) — le trasformazioni, ad opera di azioni idrotermali,

TABELLA III.

Saggio di « pozzolanicità ».

	OH (mMoli/litro)	CaO (mMoli/litro)
Clinker/tufo "carpato„	50.30	4.64

(Miscela al 65% di clinker di portland ed al 35% di tufo, entrambi passanti allo staccio di 10.000 maglie/cm²).

[15]) Sersale R. *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale.* Nota I. *Herschelite da vetro ricavato attraverso la fusione di roccia eminentemente sanidinica.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI, pp. 15-22. Napoli, 1959.

della struttura dei « tufi zeolitici ». Pertanto, anche il campione di tufo « carpato » è stato da me sottoposto a trattamento idrotermale, sempre nelle stesse condizioni fisiche: $p = \backsim 120$ Kg/cm² e $t = \backsim 330$°C, e variando di volta

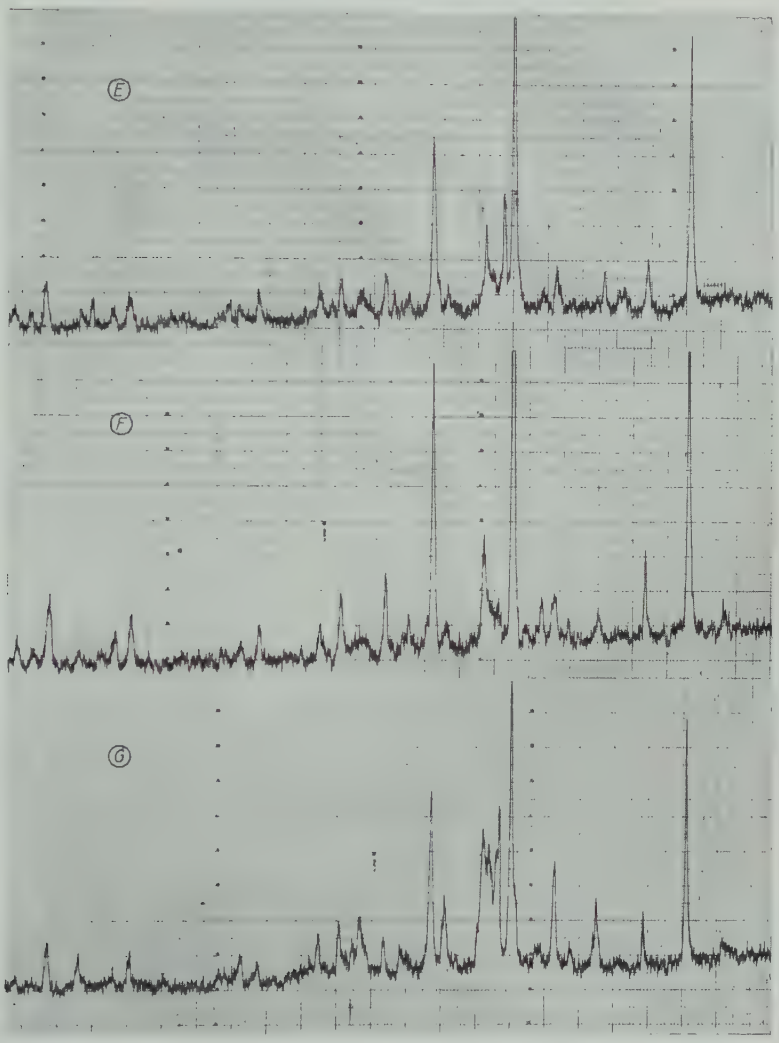


Fig. 6. — Radiazione CuK_α. Zona compresa fra 5 e 27,5° Θ.

in volta il liquido di contatto, il quale, nella prima esperienza, è stato: l'acqua; nella seconda: la soluzione all'1% di NaOH e nella terza: la soluzione all'1% di KOH.

Sui solidi ottenuti, convenientemente lavati fino ad eliminazione della reazione alcalina, ho eseguito le analisi: roentgenografica e chimica che riporto, rispettivamente, in fig. 6 ed in tab. IV.

TABELLA IV.

Tufo « carpato », dopo trattamento idrotermale a $p = \backsim 120$ Kg/cm^2; $t = \backsim 330$°C.

(percentuale sul secco a 105°C).

	Soluz. di contatto: H_2O	Soluz. di contatto: NaOH	Soluz. di contatto: KOH
SiO_2	59,07	56,96	58,10
Al_2O_3 (+ TiO_2 + Mn_3O_4)	19,92	19,99	19,98
Fe_2O_3	2,59	2,43	2,40
FeO	0,36	0,32	0,29
MgO	1,04	1,07	1,14
CaO	3,84	3,96	4,21
K_2O	4,06	4,18	7,02
Na_2O	4,01	6,01	3,00
H_2O^+	5,43	5,58	4,16
	100,32	100,50	100,30

Analisi roentgenografica.

Il diffrattogramma E consente di stabilire che, a seguito del trattamento idrotermale nelle condizioni fisiche più sopra precisate ed in presenza di sola acqua quale liquido di contatto, scompaiono le linee dello spettro della cabasite e si rinforzano quelle, principali, dello spettro dell'analcime. Il diffrattogramma E, infatti, non si differenzia molto — fuor che per la intensità delle linee — da quello, F, ottenuto con la seconda esperienza, lavorando, cioè, in condizioni fisiche identiche, ma in presenza d'idrossido di sodio, nelle quali condizioni, come può constatarsi, si è conseguita l'analcimizzazione del tufo « carpato ».

Il diffrattogramma G, ottenuto dalla terza esperienza, eseguita in presenza di soluzione di KOH all'1%, consente di riconoscere, accanto alle linee

dello spettro dell'analcime, anche le linee principali relative allo spettro dello ortoclasio.

Analisi chimica.

I risultati che compaiono in tab. IV sono in buon accordo con le deduzioni tratte dall'analisi roentgenografica.

Si noti che per effetto del trattamento idrotermale nelle condizioni sopra esposte, il tenore di acqua stabilmente fissata si abbassa sensibilmente (cfr. tab. I), con conseguente aumento del tenore di silice e, per le esperienze eseguite con soluzione alcalina, dell'alcali relativo.

Per l'esperienza effettuata adoperando come liquido di contatto la sola acqua, il tenore, piuttosto moderato, di ossido di sodio che l'analisi denunzia per il solido relativo, concorda con la supposizione, già formulata in una precedente nota [16]), che possa, cioè, trattarsi di analcime « contenente potassio ».

I risultati conseguiti mediante trattamento idrotermale a partire dal tufo in istudio confermano le precedenti deduzioni in riguardo alla sua natura zeolitica. Ho mostrato infatti in un precedente lavoro [17]) come sia possibile analcimizzare la cabasite per trattamento idrotermale appropriato.

* * *

L'insieme delle risultanze sperimentali converge nell'indicare il campione di tufo vulcanico studiato come un altro esempio di « tufo zeolitico » e nel porre in risalto che il termine predominante nella massa cementante è, ancora una volta, la *cabasite,* la quale, nel caso specifico, si accompagna ad *analcime.*

Il processo di « tufizzazione » è pertanto del tipo di quello finora riscontrato per tutti i campioni di tufi vulcanici studiati, di differente provenienza e composizione chimica ed è decorso ad opera di azioni idrotermali o pneumatolitiche che, comportando la zeolitizzazione del corrispondente materiale piroclastico, incoerente, ne hanno provocato la cementazione.

Pertanto, anche al tufo « carpato » sono comuni le caratteristiche peculiari dei « tufi zeolitici », fra le quali, come ho mostrato [18]), la « pozzolanicità ».

---

[16]) Sersale R. *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale.* Nota II. *Zeolitizzazione di ossidiane leucotefritiche artificiali.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI, pag. 164. Napoli, 1959.

[17]) Sersale R. L.c. a nota [15]).

— Sersale R. *Sulla natura zeolitica del tufo « lionato ».* Nota II. L.c. a nota [5]), pag. 217.

[18]) Sersale R. L.c. a nota [3]).

— Sersale R., Sabatelli V. L.c. a nota [2]).

Prima di terminare questa nota mi è gradito ringraziare il Prof. A. Scherillo per i suggerimenti che mi ha dato nel corso dell'espletamento delle ricerche.

Riassunto. — Le indagini alle quali è stato sottoposto un campione di tufo giallo della regione vulcanica del Monte Vulture (Potenza), localmente denominato « carpato », hanno consentito all'autore di segnalare un altro esempio di « tufo zeolitico », individuando nella *cabasite* il termine predominante nella massa cementante. Detta cabasite si annida altresì nei numerosi vacuoli, i quali, al pari del *càrparo*, rendono porosissima la roccia studiata.

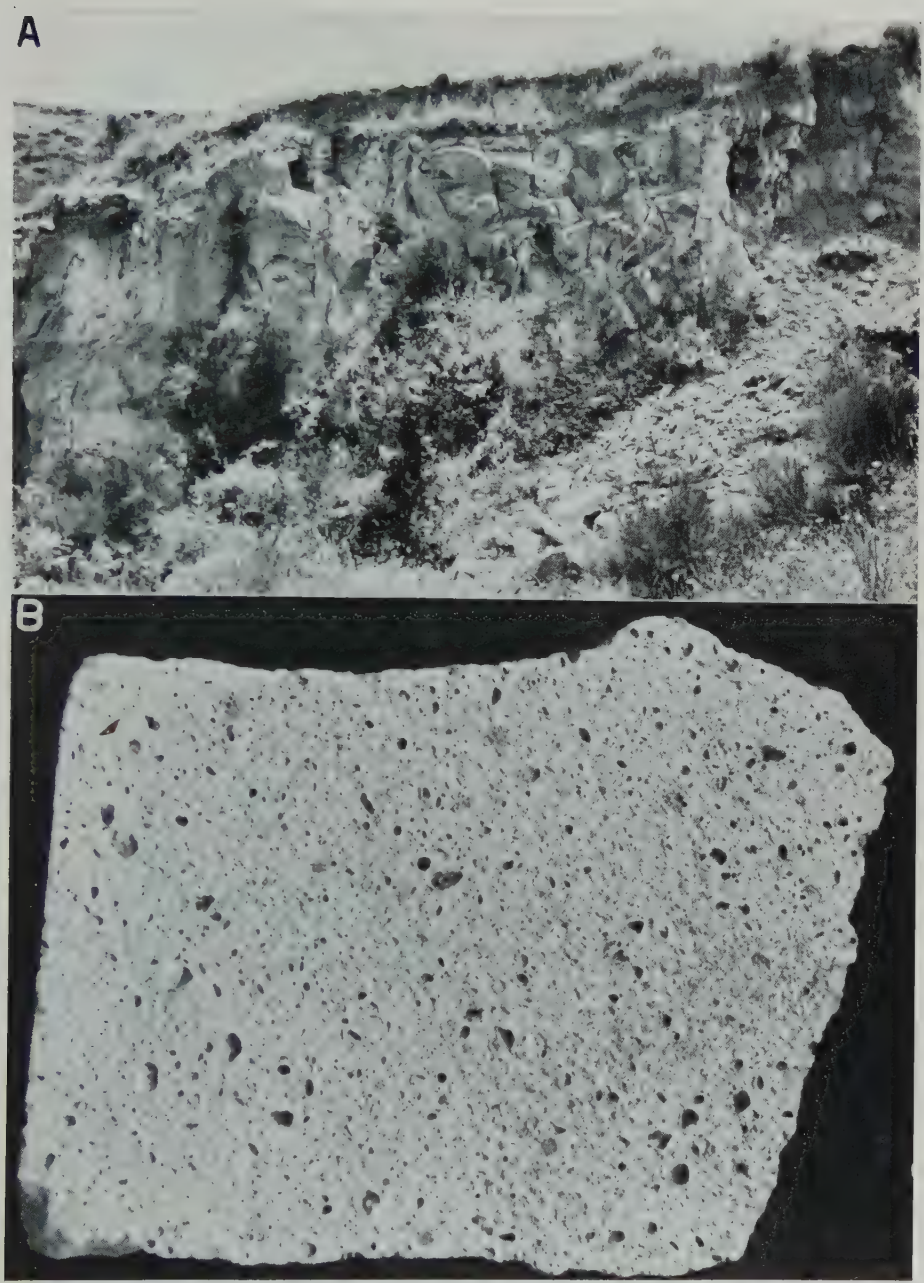
Mediante indagine roentgenografica è stato ancora possibile riconoscere la presenza, nella massa cementante, dell'*analcime*, accanto alla *cabasite*.

Alla famiglia dei « tufi zeolitici », ed alla categoria di quelli « fanero-zeolitici » si aggiunge un altro esemplare di tufo vulcanico: il tufo « carpato », il quale ha pertanto in comune con i membri della surricordata famiglia: genesi e proprietà peculiari; fra queste ultime: la « pozzolanicità ».

Summary. — The investigations that have been carried out with a sample of yellow tuff pertaining to the volcanic district of Monte Vulture (Potenza) and locally called « carpato », have revealed the presence of the *chabazite* in the cementing mass of the rock. It has been shown that the *chabazite* cover also the walls of the numerous little hollows which make this kind of tuff very porous.

By means of X-ray diffraction investigations it has been possible to recognize, in the cementing mass of the tuff, the presence of *analcite*, too, beside *chabazite*.

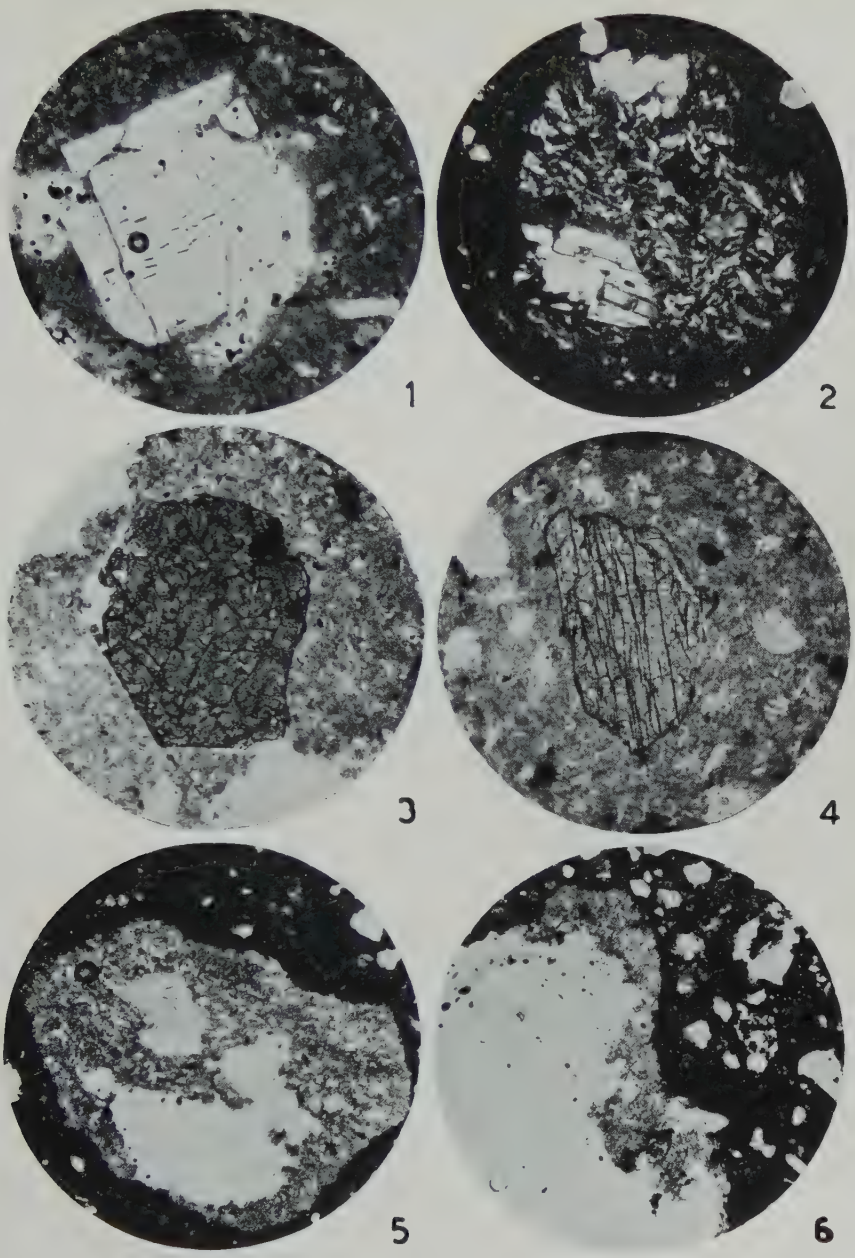
The tuff that has been the object of this paper must therefore enter into the family of the « zeolitic tuffs » with which shares the genesis and the peculiar characteristics, particularly: « pozzolanic » activity.



TUFO GIALLO « CARPATO », SAN GILIO (MELFI).

A) *Cava vecchia Severini.*

B) *Riproduzione fotografica 1 : 1.*



SEZIONI SOTTILI.

1) Luce naturale; ingr. 48×, ridotto a 33. *Frammenti di cristalli di sanidino.*
2) Nicols +; ingr. 48×, ridotto a 33. *Inclusi a sanidino.*
3) Luce naturale; ingr. 48×, ridotto a 33. *Frammenti di cristalli di granato.*
4) Luce naturale; ingr. 72×, ridotto a 49. *Frammenti di cristalli di pirosseno.*
5) e 6) Luce naturale; ingr. 26×, ridotto a 18. *Vacuoli tappezzati da minuti cristallini, individuati come* CABASITE *per via roentgenografica.*

Relazioni tra cardinalità di basi e di strutture uniformi sopra uno spazio topologico

Nota (*) *di* **Giovanni Aquaro**
presentata dal socio corrispondente **Carlo Ciliberto**

(Adunanza del dì 3 dicembre 1960)

Introduzione. Relazioni tra cardinalità di basi di uno spazio topologico e cardinalità di strutture uniformi compatibili con la topologia dello spazio sono state di recente oggetto di attenzione ([7]; [2] § 5, prop. 1; [5]).

Alcuni risultati che sembrano sfuggiti alle precedenti osservazioni vengono indicati nella presente Nota. Tra essi, il più notevole è il seguente: se E è uno spazio topologico uniformizzabile e se a è un numero cardinale infinito, affinchè esista una struttura uniforme di *spazio precompatto* **A** su E compatibile con la topologia di E e dotata di un sistema fondamentale di adiacenze [1] **B** tale che card $(\mathbf{B}) \leqslant a$, occorre e basta che esista una base $(U_\iota)_{\iota \in I}$ di E tale che card $(I) \leqslant a$.

Questo ed altri risultati della stessa natura sono stabiliti nella seg. prop. 1; essi forniscono una generalizzazione di un teorema di metrizzazione di Uryshon come appare chiaramente dalla equivalenza di *a*) e *c*) (o se si vuole di *a*) e *d*)) della prop. 2.

I risultati suddetti pongono una questione la cui risoluzione porterebbe ad un completamento dei contributi a questo argomento segnalati in [7] e [2]; in tal senso qualche indicazione può essere fornita, non solo dalla equivalenza di *a*) e *c*) della prop. 1, ma anche dalla prop. 3.

1 — Ricordiamo per comodità del lettore che:

Def. 1 — *Se* E *è uno spazio topologico, chiamasi base di* E (*o della topologia di* E) *ogni famiglia* $(U_\iota)_{\iota \in I}$ *di insiemi aperti di* E *tale che per ogni altro insieme aperto* U *e per ogni* $x \in U$ *esista* $\iota \in I$ *tale che sia* $x \in U_\iota \subset U$.

La seguente definizione è stata introdotta, in termini equivalenti, dallo scrivente in [2] (§ 4, def. 1).

(*) Il presente lavoro fa parte della realizzazione del programma del Gruppo di ricerca n. 20 del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

[1]) Terminologia e notazioni sono quelli di [3], [4], ad eccezione di pochi casi pei quali si rimanda a [1], [2].

Def. 2 — *Se* E *è uno spazio topologico chiamasi base completamente regolare di* E (*o della topologia di* E) *ogni famiglia* $(G_\iota)_{\iota\in I}$ *di insiemi aperti di* E *tale che esista una famiglia* $(F_\iota)_{\iota\in I}$ *di insiemi chiusi di* E *per cui ogni* F_ι *sia* $\mathcal{U}$*-contenuto in* G_ι ([1] § 3, def. 2; [2] § 3, def. 2) *e per ogni insieme aperto* U *di* E *e per ogni* $x\in U$ *esista un* $\iota\in \mathbf{I}$ *tale che* $x\in F_\iota$ *e* $G_\iota\subset U$.

Osservazione 1 — Ogni spazio dotato di base completamente regolare è uniformizzabile ([2] § 3, lemma 6).

Osservazione 2 — Ogni base completamente regolare è una base (def. 1 e 2).

Al fine di pervenire alla proposizione principale occorre ricordare che:

Lemma 1 — *Se* a *è un numero cardinale infinito e se lo spazio uniforme* E *è dotato di un sistema fondamentale* **A** *di adiacenze tale che* card $(\mathbf{A})\leqslant a$, *allora esiste un sistema fondamentale di adiacenze aperte e simmetriche* **B** *tale che sia ancora* card $(\mathbf{B})\leqslant a$.

Dim. Basta assumere **B** quale insieme delle parti di $E\times E$ che sono elementi della famiglia $(\overset{\circ}{A}\cap \overset{\frown}{\overset{\circ}{A}}^{-1})_{A\in\mathbf{B}}$, $\overset{\circ}{A}$ denotando l'interno di A e $\overset{\frown}{\overset{\circ}{A}}^{-1}$, il simmetrico di $\overset{\circ}{A}$.

Prop. 1 — *Se* a *è un numero cardinale infinito e se* E *è uno spazio topologico le seguenti proposizioni sono equivalenti*:

a) — *Lo spazio* E *è uniformizzabile ed esiste una base* $(U_\iota)_{\iota\in I}$ *di* E (def. 1) *tale che* card $(I)\leqslant a$.

b) — *Esiste una base completamente regolare* $(G_\iota)_{\iota\in I}$ *di* E (def. 2) *tale che* card $(I)\leqslant a$.

c) — *Esiste una struttura uniforme di spazio precompatto* A *su* E *compatibile con la topologia di* E *ed avente un sistema fondamentale di adiacenze* **B** *tale che* card $(\mathbf{B})\leqslant a$.

d) — *Esiste una parte* A *di* E *ovunque densa* ($\overline{A} = E$) *e tale che card* $(A)\leqslant a$ *ed esiste una struttura uniforme su* E *compatibile con la topologia di* E *e dotata di un sistema fondamentale di adiacenze* **B** *tale che* card $(\mathbf{B})\leqslant a$.

Dim. Basta stabilire che a) → b) → c) → d) → a).

a) *implica* b). Supponiamo che E sia uniformizzabile e che esista una base $(U_\iota)_{\iota\in I}$ per la topologia di E tale che card $(I)\leqslant a$.

Denotiamo con A l'insieme degli $(\lambda, \varkappa)\in I\times I$ tali che $\overline{U_\lambda}$ sia $\mathcal{U}$-contenuto in $U_\varkappa$ (cfr. [1] § 3, def. 2; [2] § 3, def. 2). Per ogni $\alpha\in A$ poniamo $F_\alpha = U_{pr_1(\alpha)}$ dove, come di consueto pr_1 e pr_2 sono le applicazioni prima e, rispett., se-

conda proiezione di $I \times I$ sul primo e, rispett., secondo insieme fattore (in entrambi i casi identico a I). Notiamo subito che da $\alpha \in A$ consegue $\alpha = (\mathrm{pr}_1(\alpha), \mathrm{pr}_2(\alpha))$ e quindi, per la stessa definizione di A, $F\alpha$ è un insieme chiuso $\mathcal{U}$-contenuto nell'insieme aperto G_α.

Riconosciamo che $(G_\alpha)_{\alpha \in A}$ è una base completamente regolare di E (def. 2). All'uopo sia U un qualunque insieme aperto non vuoto di E e sia $x \in U$. Esiste $\varkappa \in I$ tale che $x \in U_\varkappa \subset U$ (def. 1). Come è noto, poichè E è uniformizzabile (cfr. [2] § 3, lemma 6, a) equivale b)) esistono due insiemi aperti V e W di E tali che $x \in V$, V $\mathcal{U}$-contenuto in W, $W \subset U_k$. Esiste (def. 1) un $\lambda \in I$ tale che $x \in U_\varkappa \subset U$ consegue che $\overline{U_\lambda}$ è $\mathcal{U}$-contenuto in $U_\varkappa$ e quindi, posto $\alpha = (\lambda, \varkappa)$ si ha $\alpha \in A$, $F_\alpha = \overline{U_{\mathrm{pr}_1(\alpha)}} = \overline{U_\lambda}$ è $\mathcal{U}$-contenuto in $U_\varkappa = U_{\mathrm{pr}_2(\alpha)} = G_\alpha$, nonchè $x \in F_\alpha$ e $G_\alpha \subset U$. Dunque (def. 2) $(G_\alpha)_{\alpha \in A}$ è base completamente regolare di E.

Poichè, inoltre, è $\mathrm{card}(A) \leqslant \mathrm{card}(I \times I) \leqslant a^2 = a$, consegue che a) implica b).

b) *implica* c). Supponiamo che $(G_\iota)_{\iota \in I}$ sia una base completamente regolare per la topologia **T** di E tale che $\mathrm{card}(I) \leq a$. In forza della def. 2 esiste una famiglia $(F_\iota)_{\iota \in I}$ di insiemi chiusi di E tale che ogni F_ι sia $\mathcal{U}$-contenuto in G_ι e tale che, per ogni insieme aperto non vuoto U di E e per ogni $x \in U$ esista un $\iota \in I$ per cui $x \in F_\iota$ e $G_\iota \subset U$.

Per l'osservazione 1 alla def. 2, E è uniformizzabile e sia $\mathbf{A}(E)$ la struttura uniforme di Tychonoff-Cech su E ([1] § 3, def. 3). Come è noto ([1] § 3, prop. 5) si può affermare che:

1) per ogni $\iota \in I$ esiste un'adiacenza V_ι di E per $\mathbf{A}(E)$ tale che $V_\iota(F_\iota) \subset G_\iota$.

Per ricorrenza costruiamo una successione $(V_{\iota n})_{n \in N}$ di adiacenze aperte simmetriche di E per $\mathbf{A}(E)$ tali che $V_{\iota 0} = V_\iota$ e, per ogni $n \in N$, $V_{\iota n+1} \circ V_{\iota n+1} \subset V_{\iota n}$ e sia $\mathbf{A}_\iota$ la struttura uniforme su E definita da $(V_{\iota n})_{n \in N}$. Denotiamo con $\mathbf{A}$ la struttura uniforme su E estrema superiore della famiglia $(\mathbf{A}_\iota)_{\iota \in I}$ ([4] cap. II, § 1, n. 2). Come è noto, ogni $\mathbf{A}_\iota$ è meno fine di $\mathbf{A}(E)$ e per ciò anche $\mathbf{A}$ è meno fine di $\mathbf{A}(E)$, pertanto, $\mathbf{A}(E)$ essendo una struttura uniforme di spazio precompatto (cfr. [1] § 3, prop. 4) anche $\mathbf{A}$ è una struttura uniforme di spazio precompatto, inoltre la topologia $\mathbf{T}(\mathbf{A})$ dedotta da $\mathbf{A}$ su E è meno fine di **T**. D'altra parte, in base alla definizione 2 (di base completamente regolare) ed in forza della 1), ogni V_ι essendo adiacenza di E per $\mathbf{A}$, risulta che **T** è meno fine di $\mathbf{T}(\mathbf{A})$ per cui **T** è identica a $\mathbf{T}(\mathbf{A})$ ed $\mathbf{A}$ è compatibile con **T**.

Osserviamo, poi, che per ogni $\iota \in I$, la $\mathbf{A}_\iota$ ha come sistema fondamentale di adiacenze l'insieme $\mathbf{V}_\iota$ degli elementi di $(V_{\iota n})_{n \in N}$. Poniamo $\mathbf{V} = \bigcup_{\iota \in I} \mathbf{V}_\iota$: ovviamente, è $\mathrm{card}(\mathbf{V}) \leqslant \mathrm{card}(I)\,\mathrm{card}(N) = \mathrm{card}(I) \leqslant a$. Inoltre, una base per il filtro delle adiacenze di $\mathbf{A}$ è formata dall'insieme $\mathbf{B}$ delle parti di $E \times E$ della forma $\bigcap_{k=0}^{n} V_k$ dove $(V_k)_{0 \leq k \leq n}$ è una famiglia finita di elementi di $\mathbf{V}$. Dunque $\mathbf{B}$ è un sistema fondamentale di adiacenze di E per $\mathbf{A}$ tale che $\mathrm{card}(\mathbf{B}) \leqslant a$ e ciò, con quanto sopra, dimostra che b) implica c).

c) *implica* d). Sia vera la c). Esiste dunque una struttura uniforme di spazio precompatto **A** su E, compatibile con la topologia di E e dotata di un sistema fondamentale di adiacenze **B** tale che card **B** $\leqslant a$, che, per il lemma 1, potremo supporre formata da adiacenze aperte simmetriche di E per **A**. In base alla precompattezza di E per **A**, e poichè **B** è un sistema fondamentale di adiacenze per **A**, consegue che, per ogni $B \in \mathbf{B}$ esiste una parte finita A_B di E tale che $E = B(A_B)$ $(= \bigcup_{\alpha \in A_B} B(\alpha))$. Sia $A = \bigcup_{B \in \mathbf{B}} A_B$: ovviamente, ogni A_B essendo finito, si ha card (A) = card (**B**) $\leqslant a$.

Riconosciamo che è $\overline{A} = E$. A tal fine, supponiamo $x \in E$ e U intorno di x. Esiste $B \in \mathbf{B}$ tale che $B(x) \subset U$. Esiste $\alpha \in A_B$ tale che $x \in B(\alpha)$ donde, B essendo simmetrico, consegue $\alpha \in B(x) \cap A \subset U \cap A$ e quindi $U \cap A \neq \varnothing$. Dunque A è ovunque denso in E e ciò mostra che c) implica d).

d) *implica* a). Supponiamo che esista una parte A di E ovunque densa in E e tale che card (A) $\leqslant a$ e supponiamo che **A** sia una struttura uniforme su E compatibile con la topologia di E e dotata di un sistema fondamentale di adiacenze **B** tale che card **B** $\leqslant a$. In base al lemma 1, **B** viene supposto costituito da adiacenze aperte simmetriche di E per **A** e per, comodità di notazioni, supponiamo che **B** sia rappresentato parametricamente mediante un insieme d'indici B secondo gli elementi della famiglia $(V_\beta)_{\beta \in B}$ di guisa che l'applicazione $\beta \to V_\beta$ sia una bigezione di B su **B**. Consegue card (B) = card (**B**) $\leqslant a$.

Supponiamo che U sia un insieme aperto non vuoto di E e che sia $x \in U$. Esiste $\beta \in B$ tale che $V_\beta(x) \subset U$. Poichè $V_\beta(x)$ è intorno di x ed è $E = \overline{A}$, risulta $A \cap V_\beta(x) \neq \varnothing$ donde consegue che esiste un $\alpha \in A$ tale che $\alpha \in V_\beta(x)$. Poichè V_β è simmetrica si ha $x \in V_\beta(\alpha)$ e quindi la famiglia $(V_\beta(\alpha))_{(\alpha,\beta) \in A \times B}$ è una base di E (def. 1) ed è card $(A \times B)$ = card (A) · card (B) $\leqslant a^2 = a$: consegue che d) implica a) e ciò completa la dimostrazione.

2 — Se E è uno spazio normale affinchè E sia uniformizzabile occorre e basta che E sia regolare (ma, uniformandoci all'uso di [1] e [2], non necessariamente separato). Per E, allora, la a) della prop. 1 equivale alla:

a′) — E *è regolare ed esiste una base* $(U_\iota)_{\iota \in I}$ *di* E (def. 1) *tale che* card (I) $\leqslant a$.

In forza di ciò, la prop. 1, per a = card (N), fornisce la:

Prop. 2 — *Se* E *è uno spazio topologico le seguenti proposizioni sono equivalenti*:

a) — E *è regolare ed è dotato di base numerabile.*

b) — *esiste una base completamente regolare e numerabile di* E (def. 2).

c) — E *è quasi-metrizzabile mediante una quasi-distanza* (« écart » secondo Bourbaki) *che lo rende precompatto* (totalmente limitato).

d) — E *è quasi-metrizzabile ed esiste una sua parte numerabile ed ovunque densa.*

Dim. È ben noto (Tychonoff) che se E verifica a) esso è normale e quindi la a) equivale alla a') di cui sopra e quindi alla a) della prop. 1. Inoltre, la c) e la d) della prop. 1 per $a = \text{card}(N)$ si traducono in c) e d) della presente prop. 2 in base a fatti ben noti ([4] cap. IX, § 2, n. 4; [6] cap. 6, teor. 13).

3 — Come si accennava nella introduzione, in [2] (§ 4, prop. 1) è stata stabilita una caratterizzazione degli spazii uniformizzabili sui quali esiste una struttura uniforme (non necessariamente di spazio precompatto) dotata di un sistema fondamentale di adiacenze il cui numero cardinale non superi un numero cardinale infinito prefissato a: tali spazii sono tutti e soli quelli dotati di una base completamente regolare (def. 2) che sia a-localmente finita (nel senso precisato in [2] § 4, def. 2).

Un problema aperto è quello suggerito dalla equivalenza di a) e di b) nella precedente prop. 1 e cioè: riconoscere se nella caratterizzazione di [2] si possa omettere l'ipotesi della completa regolarità della base, ferma restando la sua a-locale finitezza, chiedendo, in compenso, che lo spazio sia uniformizzabile.

A tal riguardo, allo scrivente, è noto solo un risultato parziale che può essere forse utile segnalare. Sussiste, invero, la seguente proposizione che può essere raffrontata con il risultato di Chan-Chen-Hon citato in [7].

Prop. 3 — *Se* E *è uno spazio normale (non necessariamente di Hausdorff) e se* a *è un numero cardinale infinito, le seguenti proposizioni sono equivalenti:*

a) — E *è regolare ed esiste una base* (def. 1) *a-localmente finita* ([2], § 4, def. 2).

b) — *esiste una base completamente regolare* (def. 2) *e a-localmente finita.*

Dim. Poichè a) è una ovvia conseguenza di b) basta stabilire che a) implica b). A tal fine, supponiamo che E sia regolare e che $(U_\iota)_{\iota\in I}$ sia una base a-localmente finita di E. Per la def. 2, § 4 di [2], esiste una famiglia $(I_\varkappa)_{\varkappa\in K}$ di parti (a due a due disgiunte) dell'insieme degli indici I tale che sia $\text{card}(K) \leqslant a$, $I = \bigcup_{\varkappa\in K} I_\varkappa$ e tale che, per ogni $\varkappa \in K$, la sottofamiglia $(U_\iota)_{\iota\in I_\varkappa}$ sia localmente finita. Per ogni $j\in I$ sia I_{U_j} l'insieme degli $\iota\in I$ tali che $U_\iota \subset U_j$: poichè E è regolare ed $(U_\iota)_{\iota\in I}$ è una base di E, posto $U_{j\varkappa} = \bigcup_{\iota} U_\iota$, (per ogni $\iota \in I_{Uj} \cap I_\varkappa$), risulta $U_j = \bigcup_{\varkappa\in K} U_{j\varkappa}$. Poichè da $\iota \in I_{U_j} \cap I_\varkappa$ consegue $\overline{U_\iota} \subset U_j$ e poichè la sottofamiglia formata dagli U_ι tali che $\iota \in I_{U_j} \cup I_\varkappa$ è localmente finita si ha $\overline{U}_{j\varkappa} \subset U_j$ per ogni $j\in I$ e ogni $\varkappa\in K$. Per ogni $\alpha \in I\times K$ poniamo $G_\alpha = U_{\text{pr}_1(\alpha)}$ e $F_\alpha = {}_{\text{pr}_1(\alpha)}\ {}_{\text{pr}_2(\alpha)}$. Evidentemente, per ogni $a\in A$, F_α è contenuto in G_α e quindi, essendo normale, F_α è u-contenuto in G_α ([2] § 3,

def. 3 ed osservazione 2 alla def. 3). Inoltre, se U è un insieme aperto non vuoto ed è $x \in U$, per a) esiste $j \in I$ tale che $x \in U_j \subset U$. Ma essendo $U_j = \bigcup_{\varkappa \in K} U_{j\varkappa}$, si ha $x \in U_{j\varkappa} \subset \overline{U_{j\varkappa}}$ per almeno un $\varkappa \in K$: ciò, essendo, per $\alpha = (j, \varkappa)$, $x \in F_\alpha = \overline{U_{\mathrm{pr}_1(\alpha)\ \mathrm{pr}_2(\alpha)}} = \overline{U_{j\varkappa}}$, $U_j = U_{\mathrm{pr}_1(\alpha)} = G_\alpha \subset U$, dimostra che $(G_\alpha)_{\alpha \in A}$ è una base completamente regolare di E (def. 2). Inoltre rileviamo che

$$(1) \qquad I \times K = \bigcup_{\varkappa \in K} (I \times \{\varkappa\}) = \bigcup_{\varkappa' \in K} \bigcup_{\varkappa'' \in K} (I_{\varkappa' j} \times \{\varkappa''\}) = \bigcup_{(\varkappa', \varkappa'') \in K \times K} (I_{kj} \times \{\varkappa''\})$$

Poichè la restrizione di pr_2 a $I_{\varkappa'} \times \{\varkappa''\}$ è una bigezione di $I_{\varkappa'} \times \{\varkappa''\}$ su $I_{\varkappa'}$, poichè da $\alpha \in A$ consegue $G_\alpha = {}_{\mathrm{pr}_1(\alpha)}$ e poichè la sottofamiglia formata dagli U_ι tali che $\iota \in I_{\varkappa'}$ è localmente finita, anche la sottofamiglia formata dai G_α tali che $\alpha \in I_{\varkappa'} \times \{\varkappa''\}$ è localmente finita. Dunque la base completamente regolare $(G_\alpha)_{\alpha \in A}$ è a-localmente finita in quanto ovviamente è card $(K \times K) =$ card (K) card (K) $\leqslant a^2 = a$. Dunque a) implica b).

Riassunto. — Si indicano alcune relazioni tra cardinalità di basi e cardinalità di strutture uniformi sopra uno spazio topologico e si indica una questione aperta a tal riguardo.

Summary. — This note is mainly intended to estabilish some relations between cardinalities of basis and cardinalities of uniform structures on a topological space. An open question is pointed out in this conjunction.

BIBLIOGRAFIA

[1] Aquaro, G.: *Strutture uniformi di spazio precompatto.* Ann. Scuola Norm. di Pisa; serie III, vol. XI, Fasc. III-IV (1957), pp. 149-181.

[2] — *Ricovrimenti aperti e strutture uniformi sopra uno spazio topologico.* Ann. Mat. Pura ed Appl. (IV), vol. XLVII (1959) pp. 319-390.

[3] Bourbaki, N.: *Théorie des ensembles.* « Actual. Scient. et Ind. » 1212 e 1243, Hermann, Paris (1954-1956).

[4] — *Topologie générale.* « Actual. Scient. et Ind. » 858-1142 nouvelle édit. e 1045 nouvelle édit. Paris (1951-1958).

[5] Hon, Chan-Chen: nota dei Doklady Akad. Nauk SSSR preannunciata da S. Mrowka nel seguente [7] e della quale lo scrivente non ha potuto prendere visione diretta.

[6] Kelley, J. L.: *General Topology.* Van Nostrand Publ. Co. New-York (1955).

[7] Mrowka S.: *A necessary and sufficient condition for m-almost-metrizability.* Bull. Acad. Polon. Sci. cl. III, vol. 5 (1957) pp. 627-629.

Proprietà locali e proprietà globali di uno spazio topologico

Nota (*) *di* **Giovanni Aquaro**
presentata dal socio corrispondente **Carlo Ciliberto**

(Adunanza del dì 3 dicembre 1960)

Introduzione. La circostanza che uno spazio topologico E appartenga localmente ad una data classe **E** di spazii topologici (cioè ogni punto di E abbia un intorno che, come sottospazio di E, appartenga ad **E**) non è sufficiente, in generale, affinchè E appartenga a **E** e si pone, naturalmente, il problema di assegnare, o per **E**, o per E o per entrambi, condizioni sotto le quali da « E localmente in **E** » consegua « E in **E** ».

Di tale problema, di recente, è stata fornita una soluzione di grande generalità da E. Michael in [6].

Successivamente, K. Nagami (cfr. [7]), dimostrando che, se lo spazio paracompatto di Hausdorff E è riunione di una famiglia localmente numerabile di suoi insiemi chiusi ciascuno di dimensione $\leqslant n$, allora l'intero E ha dimensione $\leqslant n$, ha dato soluzione ad un problema collegato in qualche modo a quello su esposto, ma che, quantunque di natura molto particolare, non può essere risolto entro i confini della teoria di Michael.

Nella presente nota si dimostra che il risultato di Nagami può farsi rientrare in una tecnica, di impiego abbastanza generale, sviluppata per certune classi di spazii topologici che qui vengono chiamate « sistemi fondamentali » (n. 1, def. 1).

Si riconosce che sistemi fondamentali sono, p. es., la classe degli spazii perfettamente normali, la classe degli spazi normali per i quali un dato estensore assoluto di intorno per spazii normali sia anche estensore assoluto e certe nuove classi di spazii qui detti « a-totalmente normali », con a numero cardinale infinito. Per $a = \text{card}(N)$ (N è l'insieme degli interi non negativi) si ottiene la classe degli spazii normali numerabilmente paracompatti e gli spazii a-totalmente normali, per ogni cardinale infinito a, formano un sistema fondamentale che include spazii perfettamente normali e spazii normali paracompatti.

1 — Fondiamo quanto segue sulla definizione:

Def. 1 — *Un sistema fondamentale di spazii topologici è una classe* **E** *di spazii topologici che verifica le seguente proprietà:*

(*) Il presente lavoro fa parte della realizzazione del programma del Gruppo di ricerca n. 20 del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

(SF_I) — *Se* $E \in \mathbf{E}$ *e se* A *è un insieme chiuso di* E, *come sottospazio di* E, A *verifica la condizione* $A \in \mathbf{E}$.

(SF_{II}) — *Se* E *è uno spazio topologico ed* $(A_n)_{n\in N}$ *è un ricovrimento chiuso di* E *tale che, come sottospazio di* E, *ogni* A_n *appartenga ad* **E**, *allora è* $E \in \mathbf{E}$.

(SF_{III}) — *Se* $(A_\iota)_{\iota\in I}$ *è una famiglia discreta di insiemi chiusi di* E ([3] cap. IX, § 4, eserc. 18, pag. 101), *ciascuno dei quali, come sottospazio di* E, *appartiene a* **E**, *allora anche* $\bigcup_{\iota\in I} A_\iota$ *appartiene a* **E**.

La seguente proposizione 2 mostra come l'appartenenza locale di uno spazio topologico ad un sistema fondamentale **E** possa determinare l'appartenenza ad **E** dell'intero spazio. Per il momento riconosciamo che:

Prop. 1 = *Se* E *è uno spazio topologico, se* **E** *è un sistema fondamentale di spazi topologici e se* $(U_\iota)_{\iota\in I}$ *è un ricovrimento di* E *normale secondo* J. W. Tukey *tale che, per ogni* $\iota \in I$, *sia* $\overline{U}_\iota \in \mathbf{E}$, *allora risulta* $E \in \mathbf{E}$.

Dim. Poichè il ricovrimento $(U_\iota)_{\iota\in I}$ è normale secondo Tukey, come è noto ([1] § 3, prop. 5, pag. 352), esiste un ricovrimento aperto localmente finito ed $\mathcal{U}$-riducibile (nel senso di [1] § 3, def. 6, pag. 348) $(V_k)_{k\in K}$ di E più fine di $(U_\iota)_{\iota\in I}$. Esiste una $\mathcal{U}$-riduzione $(F_k)_{k\in K}$ di $(V_k)_{k\in K}$ ([1] § 3, def. 5, pag. 348) e quindi per l'osservazione a) stabilita nel lemma 15 di [1] § 2, pag. 342, esiste un ricovrimento aperto $(A_k)_{k\in K}$ di E tale che, per ogni $k \in K$. A_k sia un F_σ (cioè riunione di una successione di insiemi chiusi) e risulti $F_k \subset A_k \subset V_k$. Sia $\leqslant$ una relazione di buon ordine sull'insieme d'indici K e, per ogni $k \in K$ pongasi $A_k^* = A_k \cap (\complement \bigcup_{\lambda < k} A_\lambda)$. Poichè $\complement \bigcup_{\lambda < k} A_\lambda$ è chiuso e A_k è un F_σ anche A_k^* è un F_σ; inoltre $(A_k^*)_{k\in K}$ è un ricovrimento di E, per ogni $k \in K$ si ha:

$$A_k^* \subset A_k \subset V_k \tag{1}$$

e quindi la famiglia $(A_k^*)_{k\in K}$ è localmente finita.

Per ogni $k \in K$, ancora, poichè A_k^* è un F_σ, esiste una successione $(F_{kn})_{n\in N}$ di insiemi chiusi tale che $A_k^* = \bigcup_{n\in N} F_{kn}$. Per ogni $n \in N$ si ha $F_{kn} \subset A^*$ e quindi la famiglia $(F_{kn})_{n\in N}$, al pari della $(A_k^*)_{k\in K}$, è localmente finita e formata da insiemi a due a due disgiunti cioè, è discreta.

Ora, poichè $(V_k)_{k\in K}$ è un raffinamento di $(U_\iota)_{\iota\in I}$, per ogni $k \in K$ esiste un $\iota \in I$ tale che $V_k \subset U_\iota$: da ciò e dalla (1), per ogni $n \in N$ consegue, $F_{kn} \subset A_k^* \subset U_\iota$ e quindi, in forza della $\overline{U}_\iota \in \mathbf{E}$ e della (SF_I) della def. 1, consegue $F_{kn} \in \mathbf{E}$, per cui, posto $F_n = \bigcup_{k\in K} F_{kn}$, in forza della ($SF_{III}$) si ha $F_n \in \mathbf{E}$ e, poichè, ovviamente è $E = \bigcup_{k\in K} A_k^* = \bigcup_{k\in K} \bigcup_{n\in N} F_{kn} = \bigcup_{n\in N} F_n$, in forza della ($SF_{II}$) si ha $E \in \mathbf{E}$ c.d.d.

Il risultato così stabilito ha, negli spazii normali paracompatti, una fruttuosa conseguenza:

Prop. 2 — *Se* E *è uno spazio normale paracompatto, se* **E** *è un sistema fondamentale di spazii topologici e se esiste un ricovrimento aperto* $(U_\iota)_{\iota\in I}$ *di* E *tale che per ogni* $\iota \in I$ *sia* $U_\iota \in \mathbf{E}$, *allora è* $E \in \mathbf{E}$.

Dim. Infatti, in forza di un ben noto teorema di A. H. Stone ([8]; per una generalizzazione cfr. [1] § 4, prop. 11, pag. 370), E è pienamente normale (fully-normal) secondo J. W. Tukey e quindi ogni ricovrimento aperto di E è normale (secondo J. W. Tukey).

Un risultato ulteriore che conviene rilevare è il seguente.

Prop. 3 — *Se* E *è uno spazio normale paracompatto, se* **E** *è un sistema fondamentale di spazii topologici* (def. 1) *e se esiste un ricovrimento chiuso localmente numerabile* $(A_\iota)_{\iota\in I}$ *di* E (*cioè ogni punto di* E *ha un intorno che interseca un* A_ι *solo se* ι *è in una certa parte numerabile di I*) *tale che ogni* A_ι *appartenga ad* **E**, *allora è* $E \in \mathbf{E}$.

Dim. Per ipotesi esiste un ricovrimento aperto $(U_k)_{k\in K}$ di E tale che per ogni $k \in K$ sia numerabile l'insieme I_k degli $\iota \in I$ tali che $A_\iota \cap U_k \neq \emptyset$. Si ha $U_k \subset \bigcup_{\iota\in I_k} A_\iota$. Poichè E è paracompatto esiste un ricovrimento aperto $(V_k)_{k\in K}$ di E che risulta localmente finito ed è tale che, per ogni $k \in K$, sia $\overline{V_k} \subset U_k$. Si ha, in conseguenza $V_k = \bigcup_{\iota\in I_k} (\overline{V_k} \cap A_\iota)$: poichè gli A_ι sono chiusi gli $V_k \cap A_\iota$ sono insiemi chiusi del sottospazio A_ι e quindi, essendo $A_\iota \in \mathbf{E}$, in forza di (SF_I) della def. 1, risulta $V_k \cap A_\iota \in \mathbf{E}$ e da ciò, in forza di (SF_{II}), consegue $\overline{V_k} \in \mathbf{E}$. La tesi consegue, allora, dalla prop. 2.

Osserviamo che, come è ben noto, se n è un intero non negativo gli spazii topologici di dimensione di Lebesgue (« covering-dimension » degli autori di lingua inglese) non superiore ad n costituiscono un sistema fondamentale di spazii topologici secondo la def. 1. Le prop. 2 e 3, pertanto, ci forniscono una dimostrazione dei risultati di K. Nagami menzionati nell'Introduzione. La prop. 1 fornisce una ulteriore informazione nello stesso ordine di idee.

Un'altra classe [1]) di spazii topologici che gode delle proprietà (SF_I), (SF_{II}) e (SF_{III}) è quella degli spazii topologici nei quali ogni insieme aperto sia un F_σ:

Prop. 3 — *Gli spazii topologici che godono della proprietà che ogni loro insieme aperto sia un* F_σ *costituiscono un sistema fondamentale* **E**.

Dim. Invero se è $E \in \mathbf{E}$ allora ogni insieme chiuso di E è in **E**. Se E è riunione di una successione $(A_n)_{n\in N}$ di sue parti chiuse ciascuna delle quali sia in **E** e se U è un insieme aperto di E ogni $U \cap A_n$ è aperto nel sottospazio A_n e quindi è un F_σ in A_n e quindi, A_n essendo chiuso in E, è un F_σ in **E**. Da ciò e dall'essere $U = \bigcup_{n\in N} (U \cap A_n)$ consegue la (SF_{II}).

---

[1]) L'uso del termine « classe » come distinto dal termine « insieme » è deliberato perchè si possano evitare alcune ben note antinomie della teoria degli insiemi.

Supponiamo poi che E sia riunione di una famiglia localmente finita $(A_\iota)_{\iota\in I}$ di suoi insiemi chiusi e sia U un insieme aperto di E. Per ogni $\iota \in I$, $U \cap A_\iota$ è un insieme aperto del sottospazio A_ι e quindi, essendo $A_\iota \in E$, esiste una successione $(F_{\iota n})_{n\in N}$ di insiemi chiusi del sottospazio A_ι tale che $U \cap A_\iota = \bigcup_{n\in N} F_{\iota n}$. Posto $F_n = \bigcup_{\iota\in I} F_{\iota n}$, poichè ogni $F_{\iota n}$, essendo chiuso in A_ι, risulta chiuso in E e poichè, essendo $F_{\iota n} \subset A_\iota$ per ogni $\iota \in I$, la $(F_{\iota n})_{\iota\in I}$, al pari della $(A_\iota)_{\iota\in I}$, è localmente finita, risulta che F_n è chiuso, il che, essendo $U = \bigcup_{\iota\in I} (U \cap A_\iota) = \bigcup_{n\in N} F_n$, dimostra che U è un F_σ. Da ciò la (SF_{III}) è dimostrata più che ampiamente.

Dalla prop. 2 consegue quindi:

Prop. 4 — *Se* E *è uno spazio normale paracompatto e se esiste un ricoprimento aperto* $(U_\iota)_{\iota\in I}$ *di* E *tale che, per ogni* $\iota \in I$, $\overline{U_\iota}$ *sia un sottospazio perfettamente normale,* E *è perfettamente normale.*

2 — Al fine di indicare alcuni ulteriori sistemi fondamentali di spazii topologici conviene ricordare alcune note definizioni.

Def. 2 — *Se* E *è uno spazio topologico e se per ogni spazio* X *di una classe* **F** *per ogni insieme chiuso* A *di* X *e per ogni applicazione continua* f *di* A *in* E *esiste una ulteriore applicazione continua* f *di* X (*di un intorno* U *di* A *in* X) *in* E *la cui restrizione* f_A *ad* A *sia* f *allora* E *si dice un estensore assoluto* (*un estensore assoluto di intorno*) *per la classe E.*

Ci proponiamo di dimostrare che se E è un estensore assoluto di intorno per gli spazii normali, la classe $\mathbf{E}_E$ degli spazi normali per i quali E è anche un estensore assoluto è un sistema fondamentale di spazii topologici.

A tal fine premettiamo un lemma.

Lemma 1 — *Supponiamo che lo spazio topologico* E *sia un estensore assoluto di intorno per gli spazi normali. Supponiamo inoltre che* X *sia uno spazio normale, che* A *sia un insieme chiuso di* X, *che* f *sia una applicazione continua di* A *in* E *e che* F *sia un insieme chiuso di* X *tale che* E *sia estensore assoluto per la classe formata dal solo spazio* F. *Allora esiste un intorno aperto* U *di* $A \cup F$ *ed un'applicazione continua* $\overline{f}$ *di* $\overline{U}$ *in* E *la cui restrizione ad* A *sia* f.

Dim. In primo luogo costruiamo un'applicazione continua di $A \cup F$ in E la cui restrizione ad A sia f.

Nel caso che sia $A \cup F = \varnothing$ l'applicazione voluta si ottiene in modo ovvio attribuendole valore costante in F.

Sia dunque $A \cap F \neq \varnothing$. La restrizione $f_{A\cap F}$ di f ad $A \cap F$ è un'applicazione continua di $A \cap F$ in E e poichè E è estensore assoluto per F esiste una applicazione continua $f_{A\cap F}$ di F in E la cui restrizione ad $A \cap F$ sia $f_{A\cap F}$. Esiste una ed una sola applicazione g di $A \cup F$ in E la cui restrizione

ad A sia f e la cui restrizione ad F sia $f_{A \cap F}$. Poichè E è estensore assoluto di intorno per spazii normali e g è continua, esiste un intorno aperto V di $A \cup F$ ed esiste un'applicazione continua h di V in E la cui restrizione ad $A \cup F$ sia g. Poichè X è normale e $A \cup F$ è chiuso esiste un intorno U di $A \cup F$ tale che $\overline{U} \subset V$. La restrizione f di h ad $\overline{U}$ è l'applicazione voluta.

Dopo ciò è particolarmente agevole dimostrare che:

Prop. 5 — *Supponiamo che lo spazio topologico* E *sia estensore assoluto di intorno per la classe degli spazii normali e sia* $\mathbf{E}_E$ *la classe degli spazii normali per i quali* E *è estensore assoluto*: $\mathbf{E}_E$ *è un sistema fondamentale* (def. 1).

Dim. La dimostrazione di (SF_I) per $\mathbf{E}_E$ è del tutto banale.

Passiamo a stabilire (SF_{II}) supponendo che X sia uno spazio normale e che $(F_n)_{n \in N}$ sia un ricovrimento chiuso di X tale che ogni sottospazio F_n appartenga ad $\mathbf{E}_E$. Dimostriamo che è $X \in \mathbf{E}_F$ ed a tal fine supponiamo che A sia nu insieme chiuso di X e che f sia un'applicazione continua di A in E. Mediante il procedimento di definizione per ricorrenza, in forza del lemma 1, si può costruire una successione $(A_n)_{n \in N}$ di insiemi chiusi di X e per ogni $n \in N$ un'applicazione continua $\overline{f}_n$ di A_n in E tali che sia $A_0 = A$, $f_0 = f$ e per ogni $n \in N$, tale che $n > 0$, $A_{n-1} \cup F_{n-1}$ si interno a A_n e la restrizione di $\overline{f}_n$ ad A_{n-1} sia f_{n-1}. In queste condizioni esiste una ed una sola applicazione $\overline{f}$ di X in E tale che per ogni $n \in N$ la restrizione di $\overline{f}$ da A_n sia $\overline{f}_n$. Poichè ogni A_n è interno ad A_{n+1} ed ogni $\overline{f}_n$ è continua la $\overline{f}$ è continua.

Dunque (SF_{II}) è vero per E.

Quanto ad (SF_{III}) la sua dimostrazione è notevolmente semplice.

Possiamo limitarci a dimostrare che se X è uno spazio normale e se $(F_\iota)_{\iota \in I}$ è un ricovrimento discreto di X formato da insiemi chiusi tale, che per ogni $\iota \in I$, $F_\iota \in \mathbf{E}_E$, anche X risulta in $\mathbf{E}_E$. Assumiamo un insieme chiuso A di X ed un'applicazione continua f di A in E. Poichè la $(F_\iota)_{\iota \in I}$ è un ricovrimento chiuso localmente finito di X e gli F_ι sono a due a due disgiunti, ciascun F_ι oltre che chiuso è anche aperto. Consideriamo $A \cap F_\iota$ per ogni $\iota \in I$ e con g_ι indichiamo una qualunque applicazione costante di F_ι in E se è $A \cap F_\iota = \varnothing$ oppure, se è $A \cap F_\iota \neq \varnothing$, una qualunque applicazione continua di F_ι in E la cui restrizione ad $A \cap F_\iota$ sia uguale alla restrizione di f ad $A \cap F_\iota$. Esiste una ed una sola applicazione f di X in E tale che, per ogni $\iota \in I$, la sua restrizione ad F_ι sia g_ι. Ovviamente f è continua e la sua restrizione ad A è f.

Naturalmente si lascia al lettore la cura di interpretare gli enunciati delle prop. 1, 2 e 3 con riferimento ad $\mathbf{E}_F$ che così è risultato un sistema fondamentale.

3 — Una ulteriore classe di spazii topologici che risulta un sistema fondamentale (def. 1) viene ora indicata dopo aver premesso una definizione.

Def. 3 — *Se* a *è un numero cardinale infinito, uno spazio topologico* E *si dice* a*-totalmente normale se per ogni ricovrimento aperto* $(U_\iota)_{\iota\in I}$ *di* E *tale che* $\mathrm{card}(I) \leqslant a$, *esista un ricovrimento chiuso* $(F_\iota)_{\iota\in I}$ *di* E *tale che per ogni* $\iota \in I$ *sia* $F_\iota \subset U_\iota$. *Se* E *è* a*-totalmente normale per ogni cardinale infinito* a, *diremo,* tout-court, *che* E *è totalmente normale.*

È evidente che, se a è infinito, E, non appena sia a-totalmente normale, è anche normale nel senso consueto. Se, reciprocamente, uno spazio normale sia a-totalmente normale per qualche cardinale infinito a, non è possibile in alcun modo precisare. Già nel caso più semplice, cioè quello in cui sia $a = \mathrm{card}(N)$, la situazione è oscura poichè in questo caso, come è ben noto ([4] e [5]; cfr. anche [1] § 5, lem. 6) la a-totale normalità equivale alla numerabile paracompattezza ([4] cit.) ed il riconoscere se uno spazio normale di Hausdorff sia numerabilmente paracompatto è uno dei problemi aperti di primo piano della odierna Topologia Generale (come è noto esistono spazi normali non di Hausdorff che non sono numerabilmente compatti).

Tuttavia nel caso degli spazii normali paracompatti sussiste la totale normalità ([1] § 2, lemma 13, pag. 340).

Un esempio ulteriore viene fornito dalla seguente:

Prop. 6 — *Ogni spazio topologico* E *perfettamente normale è totalmente normale* (def. 3).

Questo risultato è una ovvia conseguenza della

Prop. 7 — *Se* $(U_\iota)_{\iota\in I}$ *è un ricovrimento (non necessariamente aperto) dello spazio topologico* E *tale che per ogni* $\iota \in I$ *esista una successione* $(V_{\iota n})_{n\in N}$ *di insiemi aperti per la quale si abbia* $E = \bigcup_{\iota\in I} \bigcup_{n\in N} V_{\iota n}$ *e, per ogni* $n \in N$, *risulti* $\overline{V_{\iota n}} \subset U_\iota$, *allora esiste un ricovrimento chiuso* $(F_\iota)_{\iota\in I}$ *di* E *tale che, per ogni* $\iota \in I$, *sia* $F_\iota \subset U_\iota$.

Dim. Per ogni $n \in N$ poniamo $V_n = \bigcup_{\iota\in I} V_{\iota n}$: V_n è aperto e risulta $E = \bigcup_{\iota\in I} \bigcup_{n\in N} V_{\iota n} = \bigcup_{n\in N} V_n$. Poniamo $A_0 = V_0$ e, per ogni $n \in N$ con $n > 0$,

$$A_n = V_n \cap \left(\complement \bigcup_{k=0}^{n-1} V_k\right)$$

Ovviamente $(A_n)_{n\in N}$ è un ricovrimento localmente finito di E formato da insiemi a due a due disgiunti.

Per ogni $\iota \in I$ poniamo $A_{\iota 0} = V_{\iota 0}$ e per ogni $n \in N$ con $n > 0$ poniamo $A_{\iota n} = V_{\iota n} \cap \left(\complement \bigcup_{k=0}^{n-1} V_k\right)$. In maniera del tutto ovvia si ha $A_n = \bigcup_{\iota\in I} A_{\iota n}$ per ogni $n \in N$.

Ancora, per ogni $\iota \in I$, poniamo $F_\iota = \bigcup_{n \in N} \overline{A_{\iota n}}$. Poichè, per ogni $n \in N$ è $A_{\iota n} \subset A_n$ la successione $(A_{\iota n})_{n \in N}$, al pari della $(A_n)_{n \in N}$ è localmente finita e quindi, essendo $A_{\iota n} \subset V_{\iota n} \subset U_\iota$, si trova $F_\iota = \bigcup_{n \in N} \overline{A_\iota} \subset U_\iota$. Inoltre è

$$E = \bigcup_{n \in N} A_n = \bigcup_{n \in N} \bigcup_{\iota \in I} A_{\iota n} = \bigcup_{\iota \in I} \bigcup_{n \in N} A_{\iota n} \subset \bigcup_{\iota \in I} \bigcup_{n \in N} \overline{A}_{\iota n} = \bigcup_{\iota \in I} F_\iota$$

e quindi $(F_\iota)_{\iota \in I}$ è un ricovrimento chiuso di E. Da ciò la tesi.

È appena necessario rilevare che dalla prop. 6, in forza dei citati risultati di Dowker e Katetov consegue che ogni spazio perfettamente normale è numerabilmente paracompatto (il che è ben noto).

Conviene anche rilevare che per lo stesso motivo ogni spazio a-totalmente normale (def. 1) è numerabilmente paracompatto.

Ora passiamo a riconoscere che

Prop. 8 — *La classe* **E** *degli spazi normali e a-totalmente normali, con a numero cardinale infinito,* (def. 3) *è un sistema fondamentale* (def. 1).

Dim. Supponiamo che E sia uno spazio in **E** e supponiamo che A sia un insieme chiuso di E. Se $(U_\iota)_{\iota \in I}$ è un ricovrimento aperto del sottospazio A esiste una famiglia $(U_\iota')_{\iota \in I}$ di insiemi aperti di E tale che per ogni $\iota \in I$ sia $U_\iota = A \cap U_\iota'$. Sia I_0 un insieme ottenuto da I aggiungendogli un ulteriore elemento ω ad esso estraneo e poniamo $U'_\omega = \complement A$. Ovviamente $(U'_\iota)_{\iota \in I_0}$ è un ricovrimento aperto dell'intero E. Supponiamo ora che sia card $(I) \leqslant a$, allora sia ha card $(I_0) =$ card $(I)+1 \leqslant a+1 = a$ (poichè a è infinito) e quindi, essendo $E \in \mathbf{E}$, esiste una famiglia di insiemi chiusi $(F_\iota')_{\iota \in I_0}$ tale che $E = \bigcup_{\iota \in I_0} F_\iota'$ e $F_\iota' \subset G_\iota'$ per ogni $\iota \in I_0$. Ovviamente è $F_\omega' \cap A = \varnothing$ e quindi, la $(A \cap F_\iota)_{\iota \in I}$ è un ricovrimento chiuso di A e per ogni $\iota \in I$ si ha $A \cap F_\iota \subset U_\iota$. Dunque A è a-totalmente normale ed **E** verifica la proprietà (SF_I).

Supponiamo ora che $(A_n)_{n \in N}$ sia un ricovrimento chiuso dello spazio normale E tale che, per ogni $n \in N$, A_n sia in **E**. Sia $(U_\iota)_{\iota \in I}$ un ricovrimento aperto di E tale che card $(I) \leqslant a$. Per ogni $n \in N$ $(A_n \cap U_\iota)_{\iota \in I}$ è un ricovrimento aperto di A_n tale che card $(I) \leqslant a$ e quindi, essendo $A_n \in \mathbf{E}$, esiste un ricovrimento chiuso $(F_{\iota n})_{\iota \in I}$ di A_n tale che, per ogni $\iota \in I$, sia $F_{\iota n} \subset A_n \cap U_\iota$. Poichè A_n è chiuso in E e $F_{\iota n}$ è chiuso in A_n, $F_{\iota n}$ è chiuso in E e, risultando $F_{\iota n} \subset U$ ed E essendo normale esiste, un insieme aperto $V_{\iota n}$ di E tale che $F_{\iota n} \subset V_{\iota n}$ e $\overline{V_{\iota n}} \subset U_\iota$. Poichè risulta $E = \bigcup_{n \in N} A_n = \bigcup_{n \in N} \bigcup_{\iota \in I} F_{\iota n} \subset \bigcup_{\iota \in I} \bigcup_{n \in N} V_{\iota n}$, dalla prop. 7 consegue che esiste un ricovrimento chiuso $(F_\iota)_{\iota \in I}$ di E tale che per ogni $\iota \in I$ sia $F_\iota \subset U_\iota$. Dunque E è a-totalmente normale (def. 3) e quindi (SF_{II}) sussiste per **E**.

Quanto alla (SF_{III}) supponiamo che E sia uno spazio topologico e che $(A_\iota)_{\iota\in I}$ sia un ricovrimento chiuso discreto di E tale che ogni A_ι sia in **F**. Sia $(U_\lambda)_{\lambda\in L}$ un ricovrimento aperto di E tale che $\text{card}(L) \leqslant a$.

Ovviamente $(A_\iota \cap U_\lambda)_{\lambda\in L}$ è un ricovrimento aperto del sottospazio A_ι per ogni $\iota\in I$ ed essendo $A_\iota \in \mathbf{E}$ esiste un ricovrimento chiuso $(F_{\iota\lambda})_{\lambda\in L}$ del sottospazio A_ι tale che per ogni $\lambda\in L$ sia $F_{\iota\lambda} \subset A_\iota \cap U_\lambda$. Come al solito, $F_{\iota\lambda}$ risulta chiuso in E per ogni $\iota\in I$ e $\lambda\in L$. Poniamo $F_\lambda = \bigcup_{\iota\in I} F_{\iota\lambda}$: per ogni $\lambda\in L$ e $\iota\in I$ è $F_{\iota\lambda} \subset A_\iota$ di modo che la $(F_{\iota\lambda})_{\iota\in I}$, al pari della $(A_\iota)_{\iota\in I}$, è una famiglia localmente finita di insiemi chiusi a due a due disgiunti di E. Consegue che F_λ è chiuso: inoltre risulta $F_\lambda \subset U_\lambda$ e tutto ciò, essendo $E = \bigcup_{\iota\in I} A_\iota = \bigcup_{\iota\in I}\bigcup_{\lambda\in L} F_{\iota\lambda} = \bigcup_{\lambda\in L} F_\lambda$, dimostra che E risulta a-totalmente normale e che **E** è un sistema fondamentale (def. 3).

4 — Ritorniamo ora alle proprietà generali dei sistemi fondamentali per aggiungere alle propp. 1, 2 e 3 una ulteriore informazione basata sulla proposizione seguente della quale ci serviremo anche altrove.

Prop. 9 — *Supponiamo che* $(F_\iota)_{\iota\in I}$ *sia un ricovrimento chiuso dello spazio topologico* E *e supponiamo che* $(F_\iota)_{\iota\in I}$ *conservi le aderenze* (*cioè per ogni parte* K *di* I *risulti* $\overline{\bigcup_{\iota\in K} F_\iota} = \bigcup_{\iota\in K} \overline{F_\iota}$). *Per ogni* $\iota \in I$ *sia* $I_{F_\iota}^*$ *l'insieme degli* $j\in I$ *tali che* $F_\iota \cap F_j \neq \varnothing$, *sia* $U_\iota = \bigcap_{j\in \mathcal{C}I^*_{F_\iota}} (\bigcup F_j)$ *e sia* $I_{F_\iota}^{**}$ l'insieme dei $\lambda\in I$ *tali che* $F_\iota \cap U_\lambda \neq \varnothing$; *inoltre sia* $I_{U_\iota}^*$ *l'insieme dei* $k\in I$ *tali che* $F_k \cap U_\iota \neq \varnothing$. *Allora risulta che*:

1) — *ogni* U_ι *è aperto e si ha* $F_\iota \subset U_\iota$ (*e quindi* $(U_\iota)_{\iota\in I}$ *è un ricovrimento aperto di* E) *e* $U_\iota \subset \bigcup_{j\in I^*_{F_\iota}} F_j$ *per ogni* $\iota\in I$.

2) — *si ha* $I^*_{U_\lambda} \subset I^*_{F_\lambda}$ *e* $I^{**}_{F_\lambda} \subset I^*_{F_\lambda}$ *per ogni* $\lambda\in I$.

Dim. Poichè $(F_\iota)_{\iota\in I}$ conserva le aderenze ogni U_ι è aperto ed essendo $F_\iota \cap F_j = \varnothing$ per ogni $j \in \mathcal{C}I^*_{F_\iota}$ si ha $F_\iota \subset U_\iota$; da $E = (\bigcup_{j\in I^*_{F_\iota}} F_j) \cup (\bigcup_{j\in \mathcal{C}I^*_{F_\iota}} F_j)$ consegue inoltre $U_\iota \subset \bigcup_{j\in I^*_{F_\iota}} F_j$. Così è dimostrata la 1).

Quanto alla 2) supponiamo:

$$\iota \in I\,,\ \lambda \in I \quad \text{e} \quad F_\lambda \cap U_\iota \neq \varnothing \tag{1}$$

Se fosse $\lambda \in \bigcap I_{F_\iota}^*$ si avrebbe $F_\lambda \cap U_\iota \subset F_\lambda \cap (\bigcap F_\iota) = \varnothing$ contro la (3): dunque è $\lambda \in I_{F_\iota}^*$. Da $\lambda \in I_{U_\iota}^*$ consegue, per ciò, $\lambda \in I_{F_\iota}^*$ e poi $I_{U_\iota}^* \subset I_{F_\iota}^*$.

D'altra parte, sempre se è vera la (1), essendo in conseguenza $\lambda \in I_{F_\iota}^*$ si ha $F_\lambda \cap F_\iota \neq \varnothing$ e quindi $\iota \in I_{F_\lambda}^*$. Dunque se è $\iota\ I_{F_\lambda}^{**}$ consegue $\iota \in I_{F_\lambda}^*$ e da ciò $I_{F_\lambda}^{**} \subset I_{F_\lambda}^*$.

Così anche 2) è dimostrata e con essa la prop. 9.

Conservando notazioni, ipotesi e quindi tesi della prop. 9, supponiamo ulteriormente che, per ogni $\iota\in I$, $I_{F_\iota}^*$ sia numerabile e denotiamo con $I_{U_\iota}^{**}$

l'insieme dei $\lambda \in I$ tali che $U_\iota \cap U_\lambda \neq \varnothing$. Essendo $U_\iota \subset \bigcup_{\iota \in I^* F_\iota} F_j$, in forza di 1) consegue $U_\lambda \cap F_j \neq \varnothing$ per almeno un $j \in I_\iota^*$ e quindi è $\lambda \in I_{F_j}$, donde, in forza di 2), $\lambda \in I_j^* \subset \bigcup_{j \in I^* F_\iota} I_{F_j}$ e poi $I_{U_\iota}{}^{**} \subset \bigcup_{j \in I^* F_\iota} I_{F_j}$. Da ciò poichè ogni $I_{Fk}{}^*$ è numerabile consegue che $I_{U_\iota}{}^{**}$ è, del pari, numerabile.

Supponiamo, ora, che ogni F_ι appartenga ad un sistema fondamentale **E** (def. 1). Allora in forza di 1) e dell'ipotesi che $(F_\iota)_{\iota \in I}$ conservi le aderenze, si ha $\overline{U_\iota} \subset \bigcup_{j \in I^* F_\iota} F_j$ e quindi, in forza di (SF_I) ed (SF_{II}) si ha $\overline{U_\iota} \in \mathbf{E}$.

Ora, con un procedimento ben noto, si può assegnare una partizione $(I_\alpha)_{\alpha \in A}$ di I tale che da $\alpha' \in A$, $\alpha'' \in A$ e $\alpha' \neq \alpha''$ risulti $U_{\iota'} \cap U_{\iota''} = \varnothing$ per ogni $\iota' \in I_{\alpha'}$ e $\iota'' \in I_{\alpha''}$ mentre ogni $\alpha \in A$ da $\iota' \in I_\alpha$ e $\iota'' \in I_\alpha$ consegue che esiste una famiglia finita $(\iota_k)_{0 \leq k \leq n}$ di elementi di I tale che $\iota_0 = \iota'$, $\iota_n = \iota''$ e per ogni $k = 0,1,\ldots, n-1$, $U_{\iota_k} \cap U_{\iota_{k+1}} \neq \varnothing$. Poichè ogni $I_{U_\iota}{}^{**}$ è numerabile, non è difficile riconoscere che ogni I_α è numerabile.

Per ogni $\alpha \in A$ sia $U_\alpha{}^* = \bigcup_{\iota \in I_\alpha} U_\iota$. La $(U_\alpha{}^*)_{\alpha \in A}$ è una partizione di E formata da insiemi aperti e quindi è anche un ricovrimento chiuso localmente finito formato da insiemi a due disgiunti di E. Dunque $(U_\alpha{}^*)_{\alpha \in A}$ è un ricovrimento chiuso discreto di E. Ma ogni $U_\alpha{}^*$ è in **E**. Infatti, $U_\alpha{}^*$ essendo chiuso, oltre che aperto, per ogni $\iota \in I_\alpha$ si ha $\overline{U_\iota} \subset U_\alpha{}^*$ e quindi $U_\alpha{}^*$ è riunione di una famiglia numerabile di insiemi chiusi di E ciascuno dei quali, come sopra si è visto, è in **E**. Ma allora, in forza di (SF_{II}) ogni $U_\alpha{}^*$ e quindi, in forza di (SF_{III}), anche E, è in **E**.

Si è dunque dimostrato che:

Prop. 10 — *Supponiamo che* E *sia uno spazio topologico e che* **E** *sia un sistema fondamentale di spazii topologici* (def. 1). *Supponiamo inoltre che* $(F_\iota)_{\iota \in I}$ *sia un ricovrimento chiuso di* E *tale che ogni* F_ι *sia in* **E** *e risulti numerabile l'insieme degli* $j \in I$ *tali che* $F_\iota \cap F_j \neq \varnothing$, *e la* $(F_\iota)_{\iota \in I}$ *conservi le aderenze. Allora anche* E *è in* **E**.

Riassunto. — Si indicano classi di spazii topologici la appartenenza locale alle quali implica la appartenenza globale.

Summary. — Some classes of topological spaces are considered such that topological spaces locally belonging to them belong also globally to them.

BIBLIOGRAFIA

[1] Aquaro, G.: *Ricovrimenti aperti e strutture uniformi sopra uno spazio topologico.* Ann. Mat. Pura ed Appl. (IV), vol. XLVIII (1959) pp. 319-390.

[2] Bourbaki, N.: *Théorie des ensembes.* « Actual Scient. et Ind. » 1212 e 1243 Hermann, Paris (1954-1956).

[3] — *Topologie générale.* « Actual Scient. et Ind. » 858-1142 nouvelle édit. e 1045 nouvelle édit. (1951-1958).

[4] Dowker, C. H.: *On countably paracompact spaces.* « Can. J. Math. » vol. 3 (1951) pp. 219-224.
[5] Katetov, M.: *On real valued functions in topological spaces.* « Fundam. Math. » vol. XXXVIII (1951) pp. 85-91.
[6] Michael, E.: *Local properties and topological spaces.* « Duke Math. J. » vol. 21 (1954) pp. 163-171.
[7] Nagami, K.: *On the dimension of paracompact Hausdorff spaces.* « Nagaya Math. J. » vol. 8 (1955) pp. 67-70.
[8] Stone, A. H.: *Paracompactnes and product spaces.* « Bull. Amer. Math. Soc. » vol. 54 (1948) pp. 977-982.

Concorso al premio biennale accademico dell'Accademia di scienze fisiche e matematiche per gli anni 1961-1962

L'Accademia delle Scienze fisiche e matematiche della Società Nazionale di Scienze, Lettere ed Arti in Napoli bandisce il concorso al premio biennale accademico per gli anni 1961-1962.

Il premio, di L. 200.000, sarà assegnato all'autore della migliore memoria sul tema: « *Studio geomorfologico di un gruppo montuoso dell'Appennino centro-meridionale* ».

Al concorso possono partecipare soltanto i cittadini italiani, esclusi i soci della Società Nazionale di Scienze, Lettere ed Arti in Napoli.

Le memorie devono essere scritte in lingua italiana e pervenire alla Segreteria dell'Accademia delle Scienze fisiche e matematiche di Napoli, nella sede di questa (via Mezzocannone, 8) entro le ore 12 del dì 31 ottobre 1962.

Ciascuna memoria non porterà il nome dell'autore, ma sarà distinta con un motto, il quale dovrà essere ripetuto sopra una busta suggellata, che conterrà la scheda recante il nome dell'autore.

Le buste della memoria premiata e di quelle che avranno ottenuto l'*accessit* saranno aperte nell'adunanza plenaria del gennaio 1963 della Società Nazionale di Scienze, Lettere ed Arti in Napoli.

Tutte le memorie presentate al concorso saranno conservate nell'archivio dell'Accademia banditrice.

Il Segretario
Geremia d'Erasmo

Il Presidente
Giovanni Malquori

Contributo critico-sperimentale allo studio dei polimeri dell' acido salicilico.

Nota del socio **Mario Covello** *e del dott.* **Giuseppe Ciampa**

(Adunanza del dì 3 dicembre 1960)

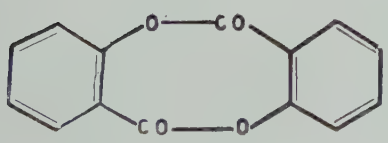
PARTE GENERALE.

La ricerca di molecole organiche semplici di interesse farmaceutico, suscettibili di dar origine a strutture polimeriche, ci ha condotto a prendere in esame l'acido acetilsalicilico, il cui studio, da questo punto di vista, non ci sembra sia stato opportunamente affrontato ed approfondito.

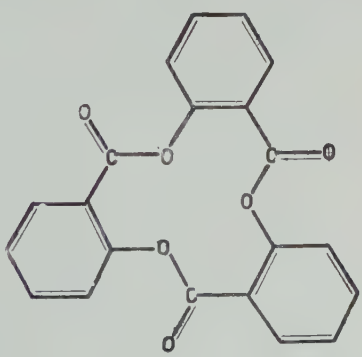
Il comportamento singolare dell'acido acetilsalicilico sottoposto a vicissitudini termiche, è stato oggetto di osservazioni e di ricerche da parte di vari sperimentatori fin da epoca abbastanza remota.

Non a caso perciò ci siamo soffermati su questa sostanza la cui scelta ci è stata suggerita non solo dalle discordanze esistenti nella letteratura sui vari composti che da essa possono originarsi nei processi di riscaldamento, ma sopratutto dalla mancanza di una sufficiente spiegazione unitaria alla base dei fenomeni osservati.

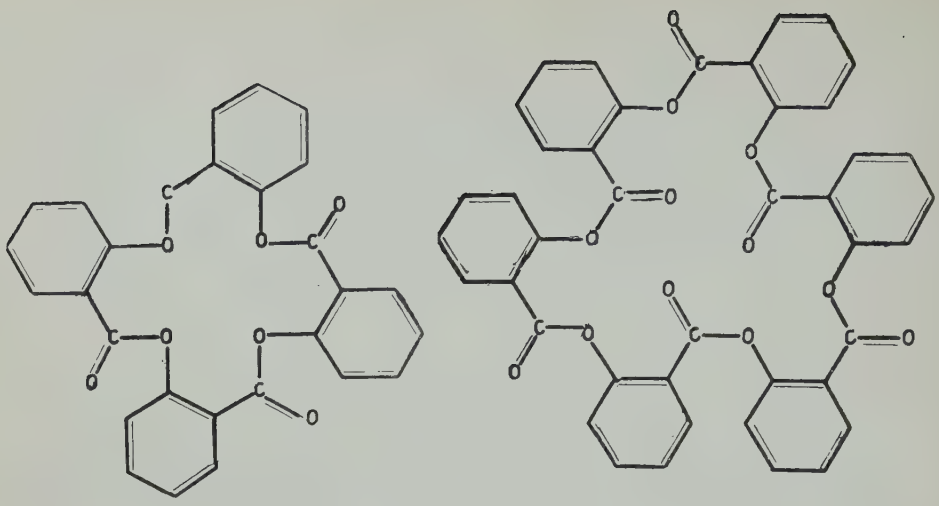
Gli studi effettuati dai vari ricercatori, avevano evidenziato la possibilità di formazione di composti risultanti dall'unione di due fino a sei molecole di acido acetilsalicilico, riunite fra di loro per eliminazione di acido acetico, in modo da costituire una struttura ciclica. In definitiva, queste sostanze denominate « salicilidi », possono essere considerate come anidro derivati dell'acido salicilico e ad esse sono state attribuite le seguenti formule:



DISALICILIDE



TRISALICILIDE



TETRASALICILIDE ESASALICILIDE

Le discussioni sorte intorno alla struttura di queste sostanze, comprendendo le possibili configurazioni ed il peso molecolare, avevano polarizzato l'attenzione degli studiosi su queste molecole cicliche, tralasciando quello che era il meccanismo fondamentale di formazione.

In realtà, una volta stabilita l'esistenza delle salicilidi, gli sperimentatori si erano preoccupati della loro preparazione e, nei casi in cui essi avevano considerato l'acido acetilsalicilico come sostanza di partenza, la finalità fu sempre quella di accedere alla preparazione delle suddette salicilidi. Difatti, le condizioni sperimentali in cui essi operavano, elevata temperatura ed alto vuoto, furono tali da portare alla demolizione delle strutture che inizialmente si venivano a costituire favorendo il formarsi di raggruppamenti molecolari ciclici. Scopo del nostro lavoro è ora lo studio dei meccanismi di reazione e delle strutture che si originano in condizioni più blande di riscaldamento dell'acido acetilsalicilico.

Queste strutture iniziali più complesse sono presumibilmente all'origine delle salicilidi.

La sintesi di molecole organiche in cui fosse contenuto lo scheletro fondamentale dell'acido salicilico, fu affrontata per la prima volta dal Gerhardt nel 1853 [1],

Egli, facendo reagire ossicloruro di fosforo e salicilato di sodio, ottenne un prodotto solido parzialmente solubile in alcool bollente. Ad una tale sostanza il Gerhardt diede il nome di anidride salicilica e le attribuì la formula $C_{14}H_{10}O_5$. Alla parte insolubile in alcool bollente venne attribuita la formula $C_{14}H_8O_4$, basandosi su determinazioni di carbonio ed idrogeno ed il nome di « salicide » in quanto si pensava che avesse una struttura analoga alla lattide di Pelouze e Gay-Lussac.

Successivamente nel 1869 il KRAUT [2] si interessò dello stesso problema; egli riscaldò tra 130 e 140°C a riflusso e per molto tempo, una miscela formata da cloruro di acetile ed acido salicilico ottenendo al raffreddamento un olio di color giallo chiaro che dopo purificazione si trasformò in una sostanza solida e polverizzabile; allo stesso risultato il KRAUT giunse riscaldando tra 140 e 170°C l'acido acetilsalicilico.

La sostanza così ottenuta, secondo questo sperimentatore, è la stessa di quella preparata dal GERHARDT, solubile in alcool bollente ed indicata col nome di anidride dell'acido salicilico.

Il KRAUT, analogamente, le attribuì la stessa formula $C_{14}H_{10}O_5$, la denominazione acido salicilosalicilico e formulò l'ipotesi di una struttura risultante dall'eliminazione di acqua tra due molecole di acido salicilico:

$$2\ C_7H_6O_3 - H_2O \longrightarrow C_{14}H_{10}O_5$$

La discussione sul come queste due molecole di acido salicilico potessero essere unite, condusse il KRAUT ad immaginare una struttura lineare del tipo:

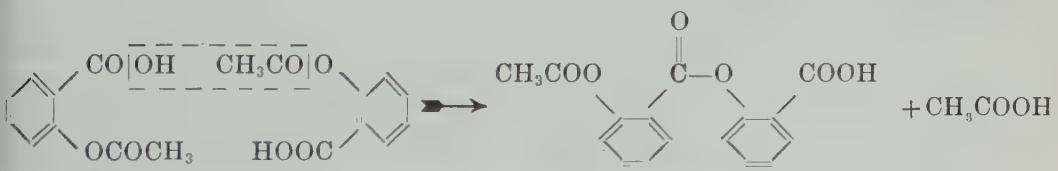
$$HOC_6H_4COOC_6H_4COOH$$

in cui cioè si ha eliminazione di acqua tra carbossile ed ossidrile di due molecole diverse di acido salicilico.

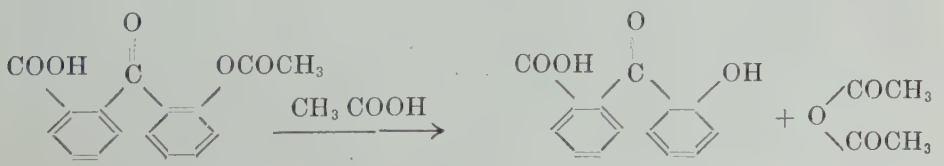
Durante il riscaldamento il KRAUT notò uno sviluppo di anidride acetica, ma egli non diede alcuna interpretazione al fenomeno.

Questo, secondo noi, fa pensare ad almeno due reazioni distinte nel caso specifico del riscaldamento dell'acido acetilsalicilico.

Una prima reazione che possiamo chiamare di condensazione tra due molecole di aspirina con eliminazione di acido acetico:



ed una seconda reazione che, giustificando la presenza del gruppo ossidrilico libero nel dimero, pone in evidenza l'azione dell'acido acetico sul gruppo acetilico terminale con formazione di anidride acetica:



Il KRAUT, continuò ancora le sue esperienze in tal senso riscaldando sempre l'acido acetilsalicilico ad una temperatura superiore ai 200° e protraendo il riscaldamento finchè non fosse cessato, come egli dice, lo sviluppo di acido acetico.

Il prodotto che questa volta egli ottenne, dopo le opportune purificazioni, si può polverizzare e presenta una temperatura di rammollimento di 70°C. Sempre da analisi di carbonio e idrogeno il KRAUT ammise per questo composto la formula $C_{28}H_{18}O_9$ derivante dall'eliminazione di tre molecole di acqua da quattro di acido salicilico:

$$4\ C_7H_6O_3 - 3\ H_2O \longrightarrow C_{28}H_{18}O_9$$

ed una struttura lineare:

$$HOC_6H_4COOC_6H_4COOC_6H_4COOH$$

Questo composto fu denominato acido trisalicilsalicilico.

La formula di un tale composto, va accettata però con riserva almeno per quanto concerne il gruppo ossidrilico libero, perchè, come asserisce il KRAUT stesso, vi è sviluppo solo di acido acetico e non è chiaro quindi come possa avvenire la saponificazione del gruppo acetilico terminale.

Nel prosieguo delle sue ricerche il KRAUT effettuò un successivo esperimento ponendosi nelle stesse condizioni di GERHARDT e cioè: riscaldamento a riflusso oltre 150°C di una miscela costituita da ossicloruro di fosforo e salicilato di sodio (1:2÷3).

Dopo le opportune purificazioni, il KRAUT ottenne un prodotto solido poco solubile in alcool bollente che denominò acido eptasalicilico in quanto gli attribuì, in base a sole determinazioni di carbonio e idrogeno, la formula $C_{56}H_{34}O_{17}$ derivante dalla condensazione di otto molecole di acido salicilico ed eliminazione di sette molecole di acqua:

$$8\ C_7H_6O_3 - 7\ H_2O \longrightarrow C_{56}H_{34}O_{17}$$

Analogamente ai precedenti composti, il KRAUT attribuì all'acido eptasalicilico una struttura lineare del tipo:

$$HOC_6H_4COO - (C_6H_4COO)_6 - C_6H_4COOH$$

Ora, avendo il KRAUT operato nelle stesse condizioni del GERHARDT, il prodotto ottenuto dal primo può essere paragonato alla salicide o salicilide del secondo. Ma la formula bruta del composto ottenuto dal GERHARDT è $C_{14}H_8O_6$ ed anche moltiplicata per quattro fornisce $C_{56}H_{32}O_{16}$ il che significa, se paragonata al composto del KRAUT, che contiene una molecola in acqua in meno e presumibilmente possiede una struttura ciclica.

A parte il fatto che, come vedremo in seguito, l'anello macrociclico a termini più elevati che sia stato sintetizzato fino ad ora è quello risultante dalla condensazione di 6 molecole di acido salicilico, non è improbabile che il voler attribuire da parte del Kraut al suo composto una formula ottamera non sia adeguato alla realtà del fenomeno.

Sembra strano difatti poter ottenere in una sintesi che possiamo dire di polimerizzazione, un prodotto « monodisperso » cioè costituito da un unico individuo chimico di ben determinato peso molecolare.

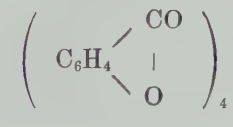
Le vedute moderne sugli alti polimeri fanno concludere invece che il prodotto finale della reazione (a meno di particolari condizioni sperimentali che qui non sembrano essere state rispettate) debba essere sempre polidisperso, costituito cioè da individui chimici di analoga composizione ma con diverso peso molecolare.

Quindi, se da una parte la struttura data dal Kraut al suo composto può essere quella vera, cioè lineare con due gruppi funzionali diversi terminali, dall'altra il voler attribuire al composto una formula ottamera definita non sembra rispecchiare la realtà della sintesi. Pur tuttavia, malgrado le manchevolezze del suo lavoro, il Kraut fu il primo a tentare una spiegazione strutturale delle salicilidi ottenute in quelle condizioni sperimentali ed a porre in evidenza la natura essenzialmente polimerica dei composti preparati.

L'azione dell'ossicloruro di fosforo sull'acido salicilico fu studiata successivamente da R. Anschütz (3, 4) il quale però fece avvenire questa reazione in presenza di solventi indifferenti quali toluolo e xilolo.

Il fatto interessante fu che, operando in tali condizioni, l'Anschütz riuscì ad ottenere due soli prodotti separabili tra di loro mediante cloroformio. Ambedue questi composti avevano una composizione rispondente alla formula $C_7H_4O_2$.

Il prodotto solubile in cloroformio che presentava una temperatura di fusione di 261° fu chiamato salicilide e gli si attribuì una struttura ciclica tetramera:



come dimostrarono gli studi effettuati sulla determinazione del peso molecolare crioscopicamente in fenolo [5].

La parte insolubile in cloroformio aveva un punto di fusione di 322°-325°. L'Anschütz non potendo definire il peso molecolare la indicò con la formula $(C_7H_4O_2)_x$ e denominò il prodotto polisalicilide.

È interessante notare che studi intrapresi con altri intenti abbiano condotto gli sperimentatori ad interessarsi delle salicilidi.

Tale è il caso di Einhorn e Pfeiffer [6] i quali nel tentativo di ottenere il cloruro di salicilide si sono imbattuti nella disalicilide.

Le loro esperienze furono condotte introducendo a freddo fosgene in una soluzione di acido salicilico in piridina.

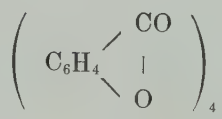
Dopo digestione opportuna e per trattamento con acido solforico molto diluito, si ottiene un prodotto solido, bianco. Questo, dopo successive cristallizzazioni da acido acetico ed in ultimo da cloroformio, si presenta sotto forma di aghi fondenti a 200-201°.

La determinazione del peso molecolare, effettuata crioscopicamente in fenolo ed ebullioscopicamente in benzolo, nonchè le analisi di carbonio ed idrogeno concordarono con una formula $C_{14}H_8O_4$ avente struttura ciclica.

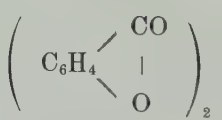
Le esperienze ripetute da Einhorn e Mettler [7], impiegando al posto del fosgene l'ossicloruro di fosforo, sempre su acido salicilico in piridina, condussero agli stessi risultati ottenuti in precedenza, e cioè disalicilide di formula $C_{14}H_8O_4$ con struttura ciclica e con P.F. 200-201°.

Il problema della grandezza molecolare delle salicilidi fu affrontato nel 1909 da Schroeter ed Eisleb [8]. Essi impiegarono sia il metodo crioscopico che quello ebullioscopico e solventi diversi.

I risultati però non permisero di concludere sul peso molecolare. Essi, effettuando la crioscopia sia in fenolo che in nitrobenzolo della salicilide di R. Anschütz o cloroformio-salicilide, trovarono, in accordo con Anschütz, una formula tetramera del tipo:



Quando però il peso molecolare venne determinato ebullioscopicamente in nitrobenzolo, si ottennero risultati in accordo con la formula dimera:

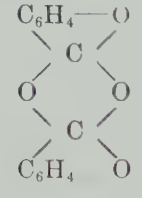


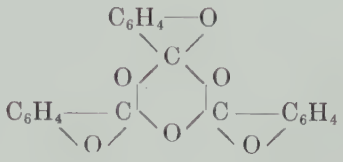
corrispondente quindi ad un peso molecolare metà di quello precedente. Gli stessi risultati furono ottenuti da ebullioscopia in cloroformio.

Se ora si paragonano i risultati ottenuti da Schroeter ed Eisleb con quelli di Einhorn e Pfeiffer, i quali sia crioscopicamente che ebullioscopicamente trovarono lo stesso peso molecolare corrisponde alla formula dimera, sembra ovvio concludere che questi sperimentatori hanno ottenuto la vera disalicilide.

Il prodotto considerato da Schroeter ed Eisleb, sembra quindi trovarsi in stati molecolari diversi in funzione del solvente e della temperatura. Que-

sti autori tentarono anche un'interpretazione strutturale delle salicilidi preparate da R. Anschütz immaginando per esse delle strutture costituite da un anello centrale a termini crescenti con il peso molecolare, circondati da altri anelli più semplici:



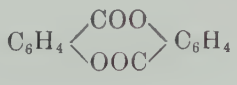


Una struttura del genere ci sembra altamente instabile e come tale non può rappresentare la reale configurazione molecolare delle salicilidi.

Dopo una pausa dovuta alla prima guerra mondiale, gli sperimentatori tornarono ad interessarsi delle salicilidi e particolarmente nel 1919 R. Anschütz [9] ritornò sul problema.

Egli, riscaldando l'acido acetilsalicilico sotto un vuoto inferiore ai 20 mm di Hg ed a temperatura compresa tra 200 e 240°C, ottenne un distillato, solido a temperatura ambiente solubile in cloroformio bollente. Al raffreddamento si separò una prima sostanza con punto di fusione a 213°C, che non possiede cloroformio di cristallizzazione e che l'Anschütz definì α-disalicilide. Dopo concentrazione della soluzione cloroformica si separò un prodotto fondente a 200°C, denominato β-disalicilide ed analogo alla disalicilide preparata da Einhorn e Pfeiffer.

Nello stesso anno, 1919, Schroeter [10], il quale aveva incominciato ad interessarsi delle salicilidi sul piano puramente analitico [8], ottenendo risultati discordi nella determinazione del peso molecolare, tentò la sintesi di una salicilide dimera alla quale assegnò la formula:



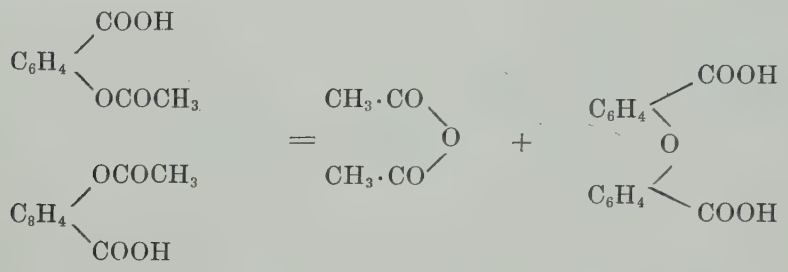
e che denominò salosalicilide.

Per ottenerla, trattò il cloruro di salicilsalicile in soluzione benzolica con dietilanilina. La sostanza ottenuta fondeva a 234°C dopo semplice essiccamento. La cristallizzazione da nitrobenzolo diminuì il punto di fusione a 214-217°C e la cristallizzazione da benzolo lo portò a 204-208°C. Le determinazioni del peso molecolare per via crioscopica ed ebullioscopica in nitrobenzolo e per via crioscopica in fenolo, fornirono questa volta, contrariamente a quanto ottenuto dalle sue misure precedenti, valori fra di loro concordanti ed in accordo con la formula $C_{14}H_8O_4$. Evidentemente il composto che egli aveva preparato, era diverso dalla tetrasalicilide o cloroformio-salicilide di R. Anschütz. Difatti tutte le prove che egli condusse paragonando

i due composti, supportarono la loro diversità e si espressero a favore della formula e della struttura che egli aveva dato alla salosalicilide.

Nel 1921, V. Paolini [11], partendo dalla osservazione che i dati esistenti nella letteratura sul valore del punto di fusione dell'acido acetilsalicilico non erano tra di loro concordanti, tentò di chiarire il comportamento di questa sostanza al riscaldamento.

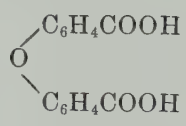
Nel suo tentativo il Paolini fa riferimento agli esperimenti condotti dal Kraut nel 1869 e nel suo lavoro afferma: « L'acido salicilosalicilico prende origine, secondo il Kraut, quando l'acido acetilsalicilico viene riscaldato a 140-170°C per eliminazione di anidride acetica »:



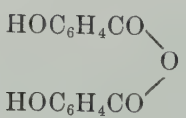
L'osservazione dell'ultima formula a destra della equazione chimica, mette in evidenza che l'acido salicilosalicilico dovrebbe contenere due gruppi terminali carbossilici. Ora, dal lavoro del Kraut, si rileva che mai questo sperimentatore ha ammesso una formula del genere per l'acido salicilosalicilico.

Nella sua discussione, il Kraut tenta di dare una formula di struttura al composto da lui ottenuto il quale possiede una formula bruta $C_{14}H_{10}O_5$. Per una tale composto egli ammette, in linea del tutto generale, la possibilità di tre formule risultanti ciascuna da eliminazione di una molecola d'acqua da due di acido salicilico e cioè:

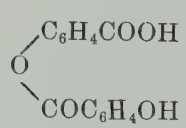
(1)



(2)



(3)

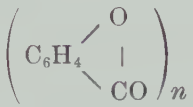


Nell'effettuare però una disamina critica delle formule, il Kraut, come abbiamo già detto all'inizio di questo lavoro, giunse alla conclusione che solo

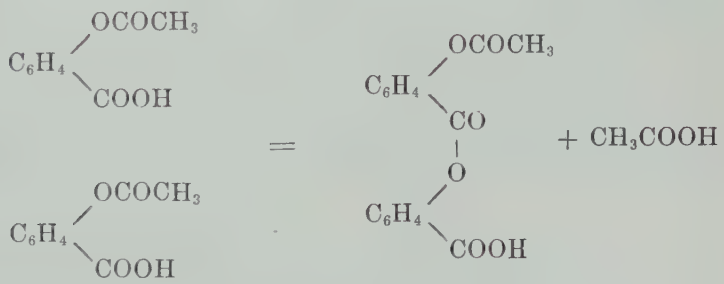
l'ultima delle tre formule e cioè la terza spettasse all'acido salicilosalicilico (Kraut, loc. cit., p. 14).

Questa precisazione ci è sembrata utile per chiarire l'equivoco in cui è incorso il Paolini nell'interpreazione dei risultati del Kraut, equivoco su cui è basato tutto il lavoro. Paolini infatti ammette che: « nel riscaldamento l'acido acetilsalicilico elimina acido acetico e non anidride acetica e perciò la formazione dell'acido salicilosalicilico per questa via appare per lo meno dubbia e la sua presenza incerta ».

A conclusione del suo lavoro afferma, inoltre, che l'acido acetilsalicilico fonde con decomposizione e che i prodotti di decomposizione sono: acido salicilico, acido acetico ed un'anidride salicilica polimolecolare di formula:



Più precisamente a 120-125°C, si formerebbe secondo questo A. la seguente struttura:



che per ulteriore azione del calore elimina ancora acido acetico con formazione di una polisalicilide.

Nel lavoro non sono riportati nè dati analitici nè dati relativi a determinazioni di pesi molecolari.

Sostanzialmente quindi il Paolini, male interpretando le conclusioni del Kraut non porta alcun contributo di un qualche valore alla risoluzione del problema relativo alla struttura delle salicilidi.

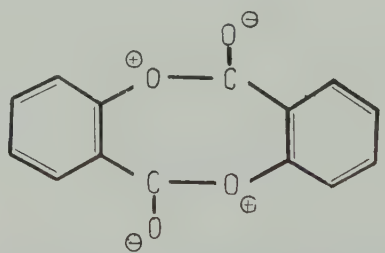
R. Anschütz e K. Riepenkröger nel 1924 [12], riprendendo le esperienze di R. Anschütz si soffermarono sulla preparazione delle disalicilidi. Essi giungono alla conclusione che nella distillazione a pressione ridotta di α-disalicilide, β-disalicilide, tetrasalicilide e polisalicilide, si formano i due composti α e β l'uno accanto all'altro; la quantità di α-disalicilide con punto di fusione tra 212-213°C è sempre maggiore rispetto alla β-disalicilide.

Salicilidi cicliche furono ottenute anche da Jusa e Janovitch nel 1938 [13]. Essi tentavano la preparazione dell'estere dell'acido 2-ossi-3-naf-

toico con acido picrico, ma la reazione condusse invece a composti che non contenevano azoto. Allo scopo di semplificare il problema, questi sperimentatori sostituirono l'acido 2-ossi-3-naftoico con acido salicilico il quale veniva riscaldato gradualmente con ossicloruro di fosforo ed acido picrico in presenza di toluolo. Dopo opportuno trattamento e purificazione del prodotto di reazione, essi ottennero un composto con punto di fusione a 263°C, che identificarono con la tetrasalicilide di Anschütz mediante misure di peso molecolare col metodo di Rast.

Già R. Anschütz (9, 12, 14) aveva supposto che le due disalicilidi α e β fossero strutturalmente diverse, ma Höhn [15], più tardi dimostrò che esse erano isomeri geometrici con strutture a tino ed a sedia. Stereoisomerie di questo tipo erano state discusse in generale da Baker, Banks, Lyon e Mann [16] i quali mostrarono che la forma centrosimmetrica trans (o a sedia) è rigida mentre la forma cis (o a tinto) è mobile. Le forme sono convertibili l'una nell'altra solo passando attraverso una configurazione con elevata tensione interna o per rottura e ricomposizione di un legame.

L. Anschütz e Neher [17], discutendo la possibile stereoisomeria della α e β-disalicilide mettono in evidenza il fatto che mentre la forma α si può preparare facilmente dall'acido saliciloilsalicilico e può essere trasformata in questo, la forma β non porta a questo acido. L. Anschütz e Mayer [18] e Meerwein [19], si sono espressi per l'assenza di casi analoghi di stereoisomeria, mentre Schönberg [20] è dell'idea che le due forme della disalicilide vengono stabilizzate per risonanza la quale impartisce carattere di doppio legame al ponte che unisce carbonio ed ossigeno.



Il problema strutturale delle disalicilidi fu ripreso successivamente da Baker, Ollis e Zealley [21]. Essi ripeterono le prove effettuate dai precedenti sperimentatori e precisamente trattarono l'acido salicilico sia con fosgene in piridina seguendo Einhorn e Pfeiffer, sia con ossicloruro di fosforo in piridina secondo Einhorn e Mettler. Nell'uno e nell'altro dei casi, ottennero un composto con punto di fusione a 200-201°C. Per riscaldamento sotto pressione ridotta dell'acido acetilsalicilico, ottennero due salicilidi una con punto di fusione 234°C corrispondente alla α-disalicilide e l'altra con punto di fusione 200°C identica alla salicilide preparata secondo i metodi di Einhorn.

La determinazione del peso molecolare di queste due salicilidi, portò

alla conclusione che il composto con punto di fusione a 234°C era una disalicilide, ma che la sostanza a punto di fusione 200°C era senza alcun dubbio trisalicilide.

Quest'ultimo risultato è in contraddizione con i pesi molecolari ottenuti da altri sperimentatori e Baker e Coll. pur non riuscendo a chiarire il motivo della discordanza, pongono un accento particolare sulla necessità di impiegare solventi con elevato grado di purezza nella determinazione del peso molecolare.

La disalicilide fu inoltre caratterizzata come cis-disalicilide, mediante la determinazione del suo momento dipolare [22]. Uno studio analogo è stato effettuato anche sulle altre salicilidi [22].

I nomi α e β-disalicilide, secondo Baker e Coll. possono essere sostituiti con quelli di cis-disalicilide e trisalicilide.

Proseguendo nella loro indagine, questi sperimentatori ritornarono sulla reazione tra acido salicilico ed ossicloruro di fosforo in toluolo ottenendo una miscela di composti dai quali poterono isolare la tetrasalicilide con punto di fusione 298-300°C e l'esasalicilide con punto di fusione 375°C (decomp.). La determinazione del peso molecolare confermò la struttura della tetrasalicilide, anche se il punto di fusione è più alto di quello fornito da precedenti sperimentatori. Il composto formava complessi con il cloroformio, analogamente alla tetrasalicilide descritta da altri sperimentatori.

La salicilide con punto di fusione 375°C è apparentemente identica alla polisalicilide descritta da R. Anschütz e Schroeter, anche se il punto di fusione è più alto. Il peso molecolare fu determinato mediante esame ai raggi X.

Come ben si vede da questo quadro che abbiamo cercato di tracciare nel modo più esauriente possibile, il problema della sintesi di molecole organiche contenenti lo scheletro fondamentale dello acido salicilico, non è stato sufficientemente chiarito dai vari sperimentatori, nè è stata tentata una spiegazione unitaria che potesse interpretare la risultante dei fenomeni osservati.

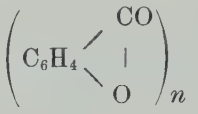
Sostanzialmente si può affermare che i vari sperimentatori hanno tutti cercato di sintetizzare strutture cicliche del tipo che abbiamo indicato all'inizio di questo lavoro.

L'unico sperimentatore che ha formulato l'ipotesi dell'esistenza di strutture lineari, fu il Kraut, ma egli basò una tale ipotesi unicamente su determinazioni quantitative di carbonio ed idrogeno.

Egli inoltre non tenne conto e non poteva, del fatto che i polimeri, così come oggi vengono concepiti, sono costituiti da una miscela di individui di analoga costituzione chimica, ma dotati di peso molecolare differente; di conseguenza il peso molecolare che si viene a determinare è un peso molecolare medio.

In definitiva, quindi, prescindendo almeno per ora dal valore del peso

molecolare dei polimeri dell'acido salicilico, possiamo affermare che per questi polimeri, sono possibili due strutture fondamentali, una ciclica e l'altra lineare, a cui spettano rispettivamente le formule:



$$;\qquad H\,[OC_6H_4CO]_n\,OH$$

Lo studio approfondito di quanto sperimentalmente ottenuto dai vari ricercatori, ci ha indotto a pensare che le due strutture si possono originare partendo sempre da acido salicilico oppure dal suo sale sodico, in presenza di un agente condensante, quale ossicloruro di fosforo, ma facendo avvenire la reazione in presenza o meno di un solvente indifferente quale toluolo o xilolo. Nel primo caso si originano strutture cicliche, mentre nel secondo caso si avrebbero le strutture lineari.

Queste ultime inoltre si possono formare, a nostro avviso, anche dall'acido acetilsalicilico per semplice riscaldamento. In tal caso la eliminazione di acido acetico favorisce l'esterificazione e quindi la condensazione di due molecole di prodotto.

I polimeri lineari che così si formano, per ulteriore riscaldamento a temperatura più elevata e sotto vuoto molto spinto, possono subire una degradazione termica, dando origine a prodotti aventi struttura ciclica.

Sulla base di queste nostre osservazioni, abbiamo tracciato in fig. 1 uno schema riassuntivo delle possibilità di sintesi delle strutture cicliche e lineari per i polimeri salicilici.

La possibilità di formazione di strutture cicliche e lineari da parte di molecole contenenti più di un gruppo funzionale nella molecola, è pienamente giustificabile nel quadro delle conoscenze sulla sintesi di composti macrociclici ed in quello delle conoscenze attuali sulle reazioni di polimerizzazione.

Se si considera un gruppo funzionale (p. es.: COOH) separato da un altro gruppo funzionale (per esempio OH) da una catena di atomi di carbonio, il primo gruppo funzionale ha molte probabilità di reagire con i gruppi funzionali di altre molecole e relativamente poche possibilità di collisione e reazione con l'altro gruppo funzionale legato alla stessa catena, perchè questa può assumere molte posizioni ruotando intorno ai vari legami singoli, e soltanto poche di queste portano al ravvicinarsi dei gruppi funzionali. Pertanto, quanto più lunga è la catena, tanto minore è la probabilità di una ciclizzazione endomolecolare, e tanto maggiore la tendenza alla formazione di polimeri.

La letteratura ci fornisce esempi interessanti come quelli dell'acido pimelico e suberico che danno entrambi polimeri a catena per semplice trattamento con agenti disidratanti.

Interessante è il fatto che sebbene non si possa ottenere la forma monomera dell'anidride adipica con nessun processo noto di disidratazione di-

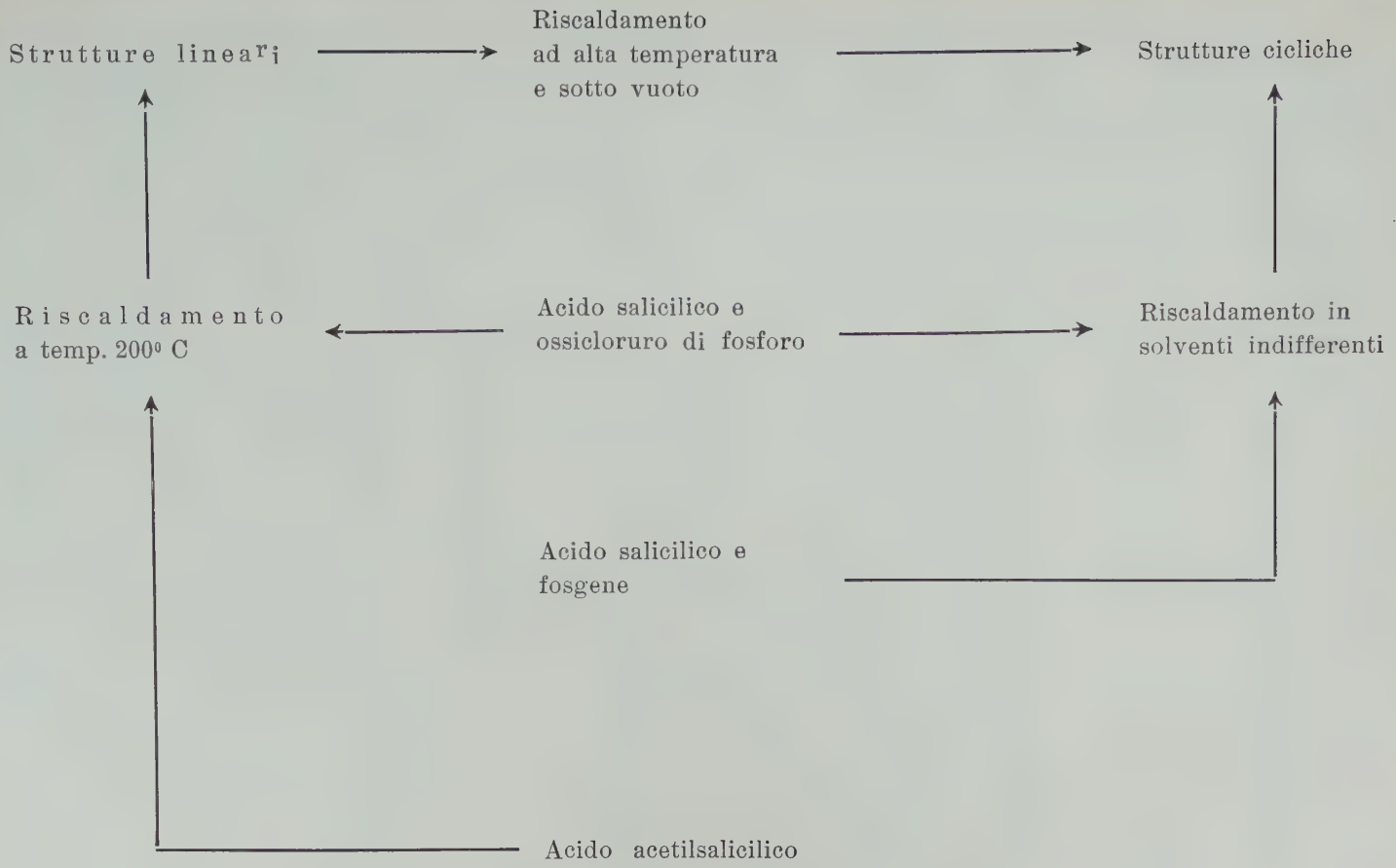


Fig. 1. — Schema generale di sintesi di strutture cicliche e lineari dell'acido salicilico.

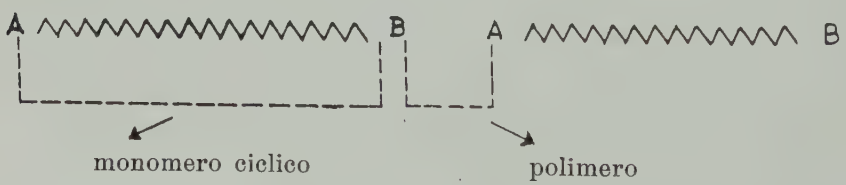
retta, Hill [23] trovò che quando si riscalda il polimero sotto un vuoto elevato, si ottiene un distillato formato dall'anidride ciclica pura. Evidentemente la polimerizzazione è reversibile ed il monomero volatile distilla dalla miscela di equilibrio provocando una continua diminuzione della massa del polimero non volatile.

$$HOOC(CH_2)_4COO\,[CO(CH_2)_4COO]_n\,H \xrightarrow[0{,}1\ mm.]{98^0—100^0} \begin{matrix} CH_2-CH_2-CO \\ \\ CH_2-CH_2-CO \end{matrix}\!\!>O$$

Il principio della trasformazione di una sostanza polimera in un monomero ciclico per riscaldamento sotto vuoto spinto, ad una temperatura prossima al punto di decomposizione, in presenza di un catalizzatore, se necessario, è stato largamente applicato da Carothers ed Hill alla preparazione di composti a grandi anelli di vari tipi.

Una tecnica più perfezionata però per la preparazione di composti macrociclici è stata trovata da Zigler, il quale nel 1933 applicò al problema un principio che era già apparso nella letteratura (Ruggli, 1922) ma che era passato inosservato.

L'ostacolo principale alla formazione di composti a grandi anelli è il verificarsi della reazione competitiva di polimerizzazione. Nelle ordinarie condizioni sperimentali, un gruppo funzionale B, entra in collisione molto più frequentemente col gruppo A delle molecole circostanti che non con quello presente nella stessa molecola e pertanto predomina la reazione di polimerizzazione



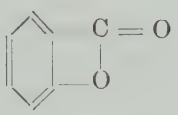
Qualsiasi variazione delle condizioni di reazione che deprima la polimerizzazione, deve accrescere la probabilità di una ciclizzazione endomolecolare ed un mezzo per conseguire tale scopo, consiste semplicemente nell'effettuare la reazione ad una diluizione elevata.

Se ogni molecola è circondata da molecole del solvente ed è relativamente lontana dalle altre della sua specie, viene diminuita la possibilità della collisione intermolecolare e si crea la probabilità di una ciclizzazione, anche se questa procede lentamente.

Ora, nel caso specifico dell'acido salicilico, i vari sperimentatori hanno fatto reagire la sostanza con agenti condensanti in presenza o meno di solventi indifferenti.

La presenza di questi ultimi, secondo il nostro punto di vista, potrebbe aver depresso la reazione di polimerizzazione lineare, facendo accrescere la probabilità di una ciclizzazione.

Il primo termine della reazione di ciclizzazione, il lattone intramolecolare dell'acido salicilico con anello a quattro termini, non è un composto conosciuto [24]:



e quindi una tale struttura non sembra probabile che si possa formare o almeno essere stabile in quelle condizioni. Potrebbe avvenire invece una esterificazione tra il carbossile di una molecola e l'ossidrile di un'altra con formazione di molecole lineari che in presenza di solventi indifferenti subiscono la ciclizzazione per la diminuita probabilità di reazioni intermolecolari.

Se la reazione di esterificazione si fa avvenire in assenza di solventi, facendo reagire direttamente acido salicilico ed ossicloruro di fosforo, oppure riscaldando opportunamente l'acido acetilsalicilico, viene aumentata la tendenza alla formazione di polimeri a catena lineare del tipo:

$$H\,[OC_6H_4CO]_n\,OH$$

Per ulteriore riscaldamento a temperatura più alta e sotto vuoto spinto si ha una degradazione termica di queste strutture con la formazione di anelli.

PARTE SPERIMENTALE.

Da quanto fin qui sintetizzato in riferimento alle ricerche finora espletate dai vari studiosi sull'argomento, emergono chiaramente gli elementi che meritano di essere approfonditi onde concorrere ad una definitiva soluzione del problema.

Riferendoci particolarmente all'acido acetilsalicilico sottoposto a vicissitudini termiche, abbiamo visto che i prodotti ultimi che i vari sperimentatori hanno ottenuto, sono state le salicilidi con struttura ciclica. Evidentemente la lacuna che occorre colmare, è rappresentata dalla chiarificazione di quanto può accadere nella fase di riscaldamento iniziale in maniera da stabilire quale sia il meccanismo di reazione che dall'acido acetilsalicilico conduce al prodotto finale costituito da anelli macrociclici. Come abbiamo già accennato, l'ipotesi fondamentale da cui trae origine la nostra ricerca si basa essenzialmente sulla possibilità di formazione di strutture lineari a ca-

rattere di polimeri da parte dell'acido acetilsalicilico nella fase iniziale di riscaldamento. Questo però deve essere condotto, a nostro avviso, a temperature non molto elevate, con modico vuoto, per far sì che aumentino le probabilità di polimerizzazione lineare. La dimostrazione dell'esistenza di questo polimero potrebbe quindi chiarire la fase intermedia della reazione, portando un contributo alla conoscenza dell'intero meccanismo di formazione di anelli macrociclici.

Il problema propostoci è stato quello di preparare per riscaldamento dell'acido acetilsalicilico strutture lineari, che possiamo così schematizzare:

$$H\,[OC_6H_4CO]_n\,OH$$

oppure

$$CH_3CO\,[OC_6H_4CO]_n\,OH$$

Preparazione dei polimeri lineari. — Per le nostre esperienze siamo partiti da acido acetilsalicilico molto puro della Ditta Bayer.

Il prodotto è stato posto in una provetta di vetro ed il tutto introdotto in un reattore anch'esso di vetro. Il riscaldamento si è effettuato in ambiente di gas inerte e precisamente di azoto purissimo che è stato introdotto nel reattore mediante un capillare pescante nella sostanza. Questo artificio permette di ottenere, quando la sostanza è allo stato fuso, l'agitazione della massa e quindi un riscaldamento uniforme, con la facile eliminazione di quelle sostanze volatili che possono formarsi durante il riscaldamento stesso.

Si è trovato che la temperatura di riscaldamento più conveniente è intorno ai 175°C, tenendo conto della temperatura di fusione del monomero e di quella di ebollizione dell'acido acetico e anidride acetica.

Nelle nostre preparazioni l'unico fattore che può influenzare la polimerizzazione e quindi il peso molecolare finale è la durata del riscaldamento in quanto temperatura e vuoto sono rimasti invariati in tutte le prove.

Sono state quindi effettuate preparazioni mantenendo l'acido acetilsalicilico alla temperatura di 175°C per un periodo di due ore (2H), quattro ore (4H) e otto ore (8H). Il reattore è stato immerso in un bagno ad acido solforico e questo portato alla temperatura di 185°C.

Nelle prime esperienze, il reattore veniva immerso direttamente nel bagno a 185°C, ma alcuni fenomeni che si manifestavano durante il riscaldamento, si susseguivano con tale rapidità da risultare difficile un'accurata osservazione con i conseguenti necessari rilievi.

I fenomeni osservati durante il riscaldamento dell'acido acetilsalicilico si possono così riassumere:

1) Rammollimento e fusione della massa in un liquido trasparente dal quale si sprigionano vapori di odore acre e pungente simili a quelli dell'acido acetico.

2) Deposizione di un sublimato bianco e compatto sulle pareti alte dell'apparecchio di reazione.

Questi fenomeni che si manifestano l'uno di seguito all'altro quando si riscalda gradualmente a 175°C, nel caso della immersione del reattore direttamente nel bagno a 185°C, avvengono simultaneamente.

Col proseguire della polimerizzazione il liquido mobile iniziale si trasforma in una sostanza dotata di elevata viscosità. Il fenomeno viene seguito molto bene in quanto l'azoto che inizialmente attraversa facilmente, sotto forma di piccole bolle, la massa fusa, lentamente incontra difficoltà ad attraversarla per l'aumentata viscosità di essa. Onde favorire, quindi, il passaggio dell'azoto durante la prova protratta per 8 ore, siamo stati costretti a praticare una leggera depressione nell'apparecchio.

Al termine dell'operazione, il prodotto si presenta come una massa vischiosa e trasparente che, dopo raffreddamento, si trasforma in un solido di aspetto vetroso che si stacca con difficoltà dal contenitore di vetro. Questa sostanza, può essere agevolmente polverizzata. La purificazione di essa è stata effettuata lavandola con acqua bollente e, dopo essiccamento sotto vuoto, sciogliendola in acetone, solvente comune a tutti i prodotti ottenuti. Da questa soluzione la si è precipitata mediante aggiunta graduale di acqua distillata sotto energica agitazione. Il liquido è stato successivamente centrifugato ed il solido raccolto e lavato ancora con acqua.

Il prodotto ottenuto dopo due ore di polimerizzazione risulta inizialmente plastico e polverizzabile solo dopo essiccamento. Un'ulteriore purificazione dei prodotti è stata effettuata lavandoli a freddo con tetracloruro di carbonio. La sostanza è stata poi essiccata sotto vuoto ad una temperatura di 40 ÷ 50°C e sottoposta all'analisi.

Determinazione del peso molecolare. — Il peso molecolare dei prodotti è stato determinato con un metodo che ci ha permesso la contemporanea dimostrazione della loro struttura. Partendo dall'ipotesi che nel riscaldamento dell'acido acetilsalicilico possono formarsi polimeri lineari del tipo

$$H\,[OC_6H_4CO]_n\,OH$$

oppure:

$$CH_3CO\,[OC_6H_4CO]_n\,OH$$

i quali posseggono un gruppo carbossilico terminale, abbiamo pensato di sottoporre a metilazione questo gruppo, determinando successivamente il contenuto in metossili del prodotto. Da questo dato siamo risaliti al peso molecolare medio.

A tale scopo il prodotto è stato trattato con una soluzione eterea di dia-

TABELLA N. 1.

Campione	Contenuto in metossili	Peso molecolare medio
2 H	6,2	500
4 H	4,5	690
8 H	4,34	760

TABELLA N. 2.

Campione	Temperatura di rammollimento	
	Prodotto tal quale	Prodotto metilato
2 H	87-103 °C	60-85 °C
4 H	95-120 °C	90 96 °C
8 H	100-122 °C	90-102 °C

zometano [25] avendosi immediatamente uno sviluppo di azoto il che ci ha permesso di constatare l'avvenuta metilazione. L'osservazione ci ha consentito di dedurre ancora che la quantità di azoto sviluppatasi diminuiva per quei prodotti ottenuti con un riscaldamento più prolungato.

Il prodotto ottenuto dopo due ore (2H), in soluzione eterea, manifesta un comportamento plastico, il che non favorisce la metilazione. Per ovviare a questo inconveniente lo si è raffreddato opportunamente in modo da poterlo agevolmente polverizzare. Questo inconveniente è stato meno sensibile con i prodotti 4H ed 8H ottenuti con 4 ore ed 8 ore di riscaldamento. Dopo di aver effettuato la metilazione e la decomposizione dell'eccesso di diazometano, il solvente è stato evaporato sotto vuoto.

Il solido risultante si è polverizzato dopo raffreddamento e lo si è riscaldato a pressione ridotta per allontanare le tracce di solvente. Questo procedimento è stato adottato per tutti e tre i prodotti e ripetuto per ciascuna sostanza più volte. La determinazione dei metossili è stata effettuata col metodo di Zeisel [26] ed i risultati ottenuti sono riportati in tabella n. 1. Da questi dati si è calcolato il peso molecolare riferito nella stessa tabella.

In tabella n. 2 e n. 3 riportiamo rispettivamente le temperature di rammollimento e la caratteristiche di solubilità dei prodotti, quest'ultime ottenute secondo il Vogel [25].

TABELLA N. 3.

Solvente	Campione	
	2H	8H
Acqua	—	—
Alcol metilico	—	—
Alcol etilico	—	—
Alcol propilico	—	—
Etere dietilico	—	—
Cloroformio	+	+
Tetracloruro di carbonio	—	—
Solfuro di carbonio	—	—
Acetone	+	+
Benzolo	+	—
Toluolo	+ (*)	—
Xilolo	—	—

(*) Nel tempo.

Come abbiamo già in precedenza accennato, se il processo di riscaldamento non è molto rapido, si nota la formazione di un sublimato bianco di aspetto splendente aderente alla parete superiore del reattore. Questi cristalli sono stati raccolti, analizzati e riconosciuti per acido salicilico.

Nel processo di riscaldamento dell'acido acetilsalicilico si ha pure la formazione di un distillato con odore acetico acre. Di questo liquido si è effettuato un frazionamento raccogliendo ed esaminando la parte che distilla a 118°C, temperatura che corrisponde a quella di ebollizione dell'acido acetico.

La determinazione dell'indice di rifrazione ha fornito un valore:

$$n \overset{20}{\underset{D}{}} = 1{,}3736$$

mentre il valore riportato nella letteratura per l'acido acetico è $n_D^{20} = 1{,}3718$ e per l'anidride acetica, 1,3904.

Riteniamo, pertanto, che accanto all'acido acetico possa essersi formata anche dell'anidride acetica ciò che potrebbe giustificare il valore leggermente più elevato dell'indice di rifrazione del distillato e la formazione del sublimato come vedremo meglio in seguito.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI.

I risultati riportati in tabella permettono di trarre alcune interessanti conclusioni.

Il prodotto che si forma durante il riscaldamento dell'acido acetilsalicilico ha una struttura lineare a carattere di polimero. La linearità delle molecole è dimostrata dalla possibilità di metilazione dei carbossili, i quali formano i gruppi funzionali terminali caratteristici. Il peso molecolare, dedotto dalla determinazione del numero di metossili, aumenta con la permanenza dell'acido acetilsalicilico a 175°C. e questo comportamento è caratteristico dei polimeri ottenuti per condensazione, almeno entro opportune condizioni sperimentali. Anche il comportamento al riscaldamento dei vari prodotti ottenuti è tipico dei polimeri. Difatti per questi non si può parlare di punto di fusione ben netto, ma più di un intervallo di temperatura nel quale il polimero non è liquido, ma in uno stato che si può definire di « visco-plasticità ». Se si considera la temperatura media di rammollimento si vede che questo valore cresce con il peso molecolare medio del campione. Per i prodotti metilati, la temperatura media di rammollimento è più bassa, e questo è in accordo con le conoscenze classiche della chimica organica. Sulla base di tutte queste considerazioni si può ritenere che i prodotti da noi ottenuti posseggano una struttura del tipo:

$$H[OC_6H_4CO]_nOH$$

oppure:

$$CH_3CO\,[OC_6H_4CO]_n\,OH$$

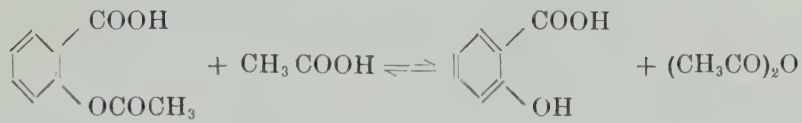
Se ora vogliamo considerare anche i vari fenomeni che si manifestano durante il riscaldamento e cioè formazione di acido acetico contenente presumibilmente quantità non considerevoli di anidride acetica e formazione di un sublimato costituito da acido salicilico, possiamo tentare di tracciare un quadro sufficientemente esatto del meccanismo di reazione che conduce alla formazione dei polisalicilici.

Evidentemente l'unione di due molecole di acido salicilico avviene con eliminazione di acido acetico tra il carbossile libero di una molecola e il gruppo acetilico dell'altra; la reazione procede conducendo a molecole più lunghe le quali sono del tipo:

$$CH_3CO\,[OC_4H_4CO]_n\,OH$$

La presenza di acido acetico nella massa fusa può portare però a reazioni secondarie. Esso potrebbe agire sull'acido acetilsalicilico provocando la

liberazione di acido salicilico e di anidride acetica; in definitiva a quella temperatura potrebbe sussistere un equilibrio del genere:



Questo meccanismo potrebbe spiegare bene sia la presenza dell'acido salicilico come sublimato sia quella di anidride acetica nel distillato.

L'anidride acetica potrebbe anche originarsi a seguito dell'azione dell'acido acetico sul gruppo acetilico terminale dei polimeri:

$$CH_3CO\,[OC_6H_4\,CO]_n\,OH + CH_3\,COOH \rightarrow H\,[OC_6H_4\,CO]_n\,OH + (CH_3\,CO)_2O$$

In tal modo le molecole polimeriche, pur avendo da un lato sempre un gruppo terminale carbossilico, dall'altro potrebbero possedere, indipendentemente, un gruppo ossidrilico od acetilico.

Queste strutture, presumibilmente, sono alla base della formazione di quegli anelli macrociclici definiti dai ricercatori da noi ricordati nella parte introduttiva della presente nota, salicilidi.

Riassunto. — Sono state sintetizzate strutture lineari dell'acido salicilico, aventi carattere polimerico.

Viene discusso il meccanismo di formazione di queste strutture, dopo di aver proceduto ad una rassegna critica dei risultati ottenuti dagli altri ricercatori che hanno preso in considerazione la preparazione di strutture cicliche similari.

Un'interpretazione, basata sulle conoscenze attuali dei polimeri, lascia supporre che le strutture lineari, siano alla base della formazione di strutture cicliche contenenti lo scheletro fondamentale dell'acido salicilico.

Summary. — A synthesis has been made of the linear structures of salicylic acid, having a polymeric type.

The forming mechanism of these structures is discussed here, after a critical review has been made of the results reached by the other researchers who have dealt with the preparation of similar cyclic structures.

An interpretation, on the basis of the present knowledge about polymers, suggests that the linear structures be fundamental in the forming of cyclic structures which contain the basic frame of the salicylic acid.

BIBLIOGRAFIA.

[1] C. Gerhardt. Ann., 87, 159 (1853).
[2] K. Kraut. Ann., 150, 1 (1869).
[3] R. Anschütz. Ber., 25, 3506 (1892).
[4] R. Anschütz. Ann., 273, 79 (1893).

[5] R. Anschütz e G. Schroeter. Ann., 273, 97 (1893).
R. Anschütz. Ber., 45, 680 (1922).
[6] A. Einhorn e Pfeiffer. Ber., 34, 2951 (1901).
[7] A. Einhorn e K. Mettler. Ber., 35, 3644 (1902).
[8] G. Schroeter e Eisleb. Ann., 367, 164 (1909).
[9] R. Anschütz. Ber., 52, 1875 (1919).
[10] G. Schroeter. Ber., 52, 2225 (1919).
[11] V. Paolini. Giornale di Chim. Ind. Appl., 9, 403 (1921).
[12] R. Anschütz e K. Riepenkröger. Ann., 439, 1 (1924).
[13] E. Jusa e A. Janovich. Monatsh., 71, 186 (1938).
[14] R. Anschütz. J. pr. Chem., 105, 158 (1922).
[15] W. Richter e R. Anschütz. *Chemie der Kohlenstoff-Verbindungen*, Vol. II, 2, 393 (1935).
[16] W. Baker, Banks, Lyon e Mann. J., 27 (1945), in rif. [21].
[17] L. Anschütz e R. Neher. J. pr. Chem., 159, 264 (1941); Ber., 77, 634 (1944).
[18] L. Anschütz e A. Mayer. J. pr. Chem., 159, 343 (1942).
[19] Meerwein. Ber., 74, 52 (1941) in rif. [21].
[20] Schonberg. J., 891 (1948) in rif. [21].
[21] W. Baker, W. D. Ollis e T. S. Zealley. J. Chem. Soc., 201 (1950).
[22] P. G. Edgerley e L. Sutton. Nature, 164, 1050 (1949); J. Chem. Soc., 74, 1069 (1951).
[23] L. F. Fieser e M. Fieser. *Organic Chemistry* - D. C. Heath, Company Boston, 317-319 (1958).
[24] E. H. Rodd. *The Chemistry of Carbon Compounds*, Vol. III B Elsevier, 763 (1956).
[25] A. J. Vogel. *Practical Organic Chemistry* - Longmans, 1959.
[26] S. Zeisel. Monatsh., 6, 989, (1885).

Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale

Nota VII. Analcimizzazione di ossidiane riolitiche.

Nota del prof. **Riccardo Sersale**, *presentata dal socio ord.* **G. Malquori**

(Adunanza del di 2 aprile 1960)

Le modificazioni strutturali e costituzionali conseguibili per via idrotermale, in ambiente debolmente alcalino, a partire da ossidiane di differente tipo chimico, hanno costituito argomento di precedenti note [1]).

Poichè il tipo di vetro più acido da me finora sottoposto ad azioni idrotermali è stato quello alcali-trachitico [2]), nell'intento di fornire un quadro più completo dell'attitudine alla zeolitizzazione dei principali vetri vulcanici in funzione della loro acidità, mi è sembrato interessante prendere in considerazione anche il comportamento, in identiche condizioni, di un tipo di vetro ancora più acido di quello surricordato. Ho pertanto scelto il vetro *riolitico*.

Come infatti è noto [3]), con il nome di rioliti o di lipariti vengono indicate quelle lave neovulcaniche che hanno lo stesso carattere di grande acidità che è proprio dei graniti.

* * *

I campioni di ossidiane che ho sottoposto a trattamento idrotermale, fanno parte della collezione Tondi esistente presso il Museo di Mineralogia della nostra Università e sono stati cortesemente messi a mia disposizione

---

1) Sersale R. *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale.* Nota I. *Herschelite da vetro ricavato attraverso la fusione di roccia eminentemente sanidinica.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI, pp. 15-21. Napoli, 1959. - Nota II. *Zeolitizzazione di ossidiane leucotefritiche artificiali.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 154-166. Napoli, 1959. - Nota III. *Analcimizzazione di ossidiane basaltiche artificiali.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 333-344. Napoli, 1959. - Nota IV. *Analcimizzazione di materiali piroclastici, alcalitrachitici.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 345-354. Napoli, 1959. - Nota V. *Analcimizzazione di un'ossidiana artificiale ricavata attraverso la fusione dell'haüynofiro di Melfi.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 394-404. Napoli, 1959. - Nota VI. *Zeolitizzazione delle pomici e delle « pozzolane » del Vesuvio.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 423-440. Napoli, 1959.

2) Sersale R. L.c. a nota 1).

3) Artini E. *Le Rocce,* pag. 403. Hoepli. Milano, 1959.

dal Direttore dell'Istituto di Mineralogia, Prof. A. Scherillo, che qui vivissimamente ringrazio.

Le notizie, che corredano i quattro campioni sottoposti ad indagine, sono riportate di sèguito. Ciascun campione viene inoltre affiancato da un numero che lo contraddistingue e rende superfluo, nel corso dell'esposizione, la ripetizione della sua provenienza.

Campione n. 1: Ossidiana di Cerro de los Navajo, Tulancingo, (Messico) (*).
Campione n. 2: Ossidiana di Campobianco, Isola di Lipari (Messina).
Campione n. 3: *Comendite* (* *) ossidianica, Cala Balata dei Turchi, Isola di Pantelleria (Trapani).
Campione n. 4: *Perlite* (* * *) di Chiaia di Luna, Isola di Ponza (Latina).

* * *

I quattro campioni di ossidiane riolitiche sono stati, prima di tutto, sottoposti ad analisi chimica. I relativi risultati compaiono nella tab. I, dal cui esame si rileva anzitutto l'alto tenore di silice, in accordo con il tipo chimico di ossidiana prescelta. Si notano inoltre: i discreti quantitativi di alcali presenti in tutti i campioni studiati e, particolarmente, nella *comendite*, le fluttuazioni del contenuto di allumina e di ossido di ferro, quest'ultimo piuttosto elevato nella *comendite*, i tenori assai bassi di calcio e, specialmente, di magnesio per tutti i campioni, nonchè il sensibile contenuto di acqua della *perlite*.

Successivamente all'analisi chimica ho sottoposto le ossidiane tal quali all'indagine roentgenografica, la quale mi ha consentito di accertare che tutti i campioni, *perlite* compresa, sono costituiti da una pasta che può ritenersi quasi completamente vetrosa. Ciò ha reso superfluo il trattamento di fusione, seguito da rapida tempra, il quale, al contrario, si è imposto per l'ottenimento delle ossidiane che hanno formato oggetto di tutto il gruppo delle mie precedenti ricerche [4]).

Nella presente nota vengono perciò brevemente esposti i risultati con-

---

(*) Adoperata dagli Aztechi per la fabbricazione di rasoi e di coltelli sacrificatorii (cfr. Morey G. W. *The properties of glass*. Reinhold Publ. Corp., pag. 73. New York, 1954).

(* *) Rocce di tipo liparitico, di natura più marcatamente alcalina e perciò da considerarsi come rappresentanti dei magmi alcali-granitici, sono, com'è noto (L.c. a nota [3]), pag. 410), denominate: *comenditi* o *pantelleriti*.

(* * *) Vengono, com'è noto (L.c. a nota [3]), pag. 406), denominate: *perliti* certe rocce vetrose che presentano tracce di fessurazione — più o meno accentuata da incipiente devetrificazione — dovuta a contrazione per raffreddamento. La denominazione designa pertanto solo un tipo di tessitura.

[4]) Sersale R. L.c. a nota [1]).

TABELLA I.

(percentuale sul secco a 105°C).

	Campione n. 1 (Messico)	Campione n. 2 (Lipari)	Campione n. 3 (Pantelleria)	Campione n. 4 (Ponza)
SiO_2	75,40	72,78	71,17	70,88
$Al_2O_3(+TiO_2+Mn_3O_4)$	11,84	13,21	7,93	11,85
Fe_2O_3	2,31	1,28	2,56	1,00
FeO	1,53	0,91	5,42	0,68
MgO	0,45	0,91	0,60	0,70
CaO	1,88	1,69	0,78	1,95
Na_2O	4,12	3,92	6,85	3,16
K_2O	2,44	4,66	4,96	5,95
H_2O+	0,31	0,72	assente	4,24 (*)
	100,28	100,08	100,27	100,41
	(cfr. spettrogramma n. 1, tav. I)			

(*) Com'è noto (cfr. Morey G. W. *The properties of glass.* New York, 1954, pag. 70; Eitel W. *The physical chemistry of the silicates.* The University of Chicago Press, pag. 834. Chicago, 1954), molti vetri naturali (ossidiane e *perliti*) contengono discrete quantità di acqua, a volte fino ad un tenore dell'11%, la quale risulta trattenuta a seguito del rapido aumento della viscosità della massa silicea, durante il raffreddamento.

seguiti sottoponendo a trattamento idrotermale delle ossidiane riolitiche *naturali,* semplicemente polverizzate.

Come liquido di contatto in una serie di esperienze ho adoperato la soluzione diluita d'idrossido di potassio; nell'altra, quella di idrossido di sodio. Le condizioni fisiche che hanno regolato i trattamenti idrotermali, dapprima moderate e via via più severe, sono state mantenute esattamente uguali a quelle che avevo prescelte nelle precedenti note. Ciò mi consentirà, a fine esposizione, di fare dei raffronti fra il comportamento di ossidiane di differente tipo chimico, sotto identiche azioni idrotermali.

I solidi a fine esperienza, accuratamente lavati fino ad eliminazione della reazione alcalina, sono tutti stati sottoposti alle analisi: chimica e roentgenografica. Quei solidi per i quali l'analisi chimica ha segnalato un discreto contenuto d'acqua stabilmente fissata, nonchè un incremento nel tenore di sodio, sono stati sottoposti anche ad analisi termoponderale.

Nelle tabelle II, III e IV, riporto pertanto i risultati delle analisi chimiche eseguite sui solidi ottenuti dai trattamenti idrotermali effettuati in differenti condizioni fisiche, ma sempre in presenza di soluzione di idrossido di potassio quale liquido di contatto (prima serie di esperienze).

TABELLA II.

Campioni n.ri 1 e 2 dopo trattamento idrotermale a $p = \backsim 60$ Kg/cm², $t = \backsim 280$°C; soluzione di contatto: KOH 1%. (percentuale sul secco a 105°C).

	Campione n. 1	Campione n. 2
SiO_2	70,82	70,32
Al_2O_3 (+ TiO_2 + Mn_3O_4)	11,74	13,39
Fe_2O_3	2,14	2,04
FeO	1,25	0,33
MgO	0,38	0,24
CaO	1,52	1,60
Na_2O	3,62	2,80
K_2O	5,30	7,43
H_2O+	3,60	2,48
	100,37	100,63 (cfr. spettrogramma n. 2, tav. I.)

Le analisi concordano nel segnalare per i campioni n. 1, 2 e 3 una sensibile diminuzione del titolo di silice per effetto del trattamento idrotermale, con conseguente incremento del titolo di potassio, abbassamento di quello di sodio e fissazione di un quantitativo d'acqua, in generale, modesto. Per il campione n. 4, il tenore di silice resta invece più o meno costante e l'incremento del tenore di potassio si verifica, più che altro, per effetto della diminuzione del titolo: di sodio e di acqua.

In tav. I riporto i risultati dell'indagine roentgenografica eseguita sui solidi di cui alle analisi tabellate.

Lo spettrogramma n. 1, in tav. I, riproduce il risultato dell'indagine eseguita sul campione n. 1, tal quale. In accordo con quanto già posto in evidenza, il materiale non fornisce spettro di righe. Un comportamento

TABELLA III.

Campione n. 3, dopo trattamento idrotermale in ambiente debolmente potassico.
(percentuale sul secco a 105°C).

	$p = \backsim 60$ Kg/cm²; $t = \backsim 280°$ C; sol. KOH 1 %	$p = \backsim 30$ Kg/cm²; $t = \backsim 235°$ C; sol. KOH 3 %
SiO_2	70,03	65,05
$Al_2O_3 (+ TiO_2 + Mn_3O_4)$	8.89	9,90
Fe_2O_3	8,03	8,10
FeO	0,86	1,17
MgO	0,50	0,22
CaO	0,72	0,57
Na_2O	2,42	1,58
K_2O	7.36	11,92
H_2O+	1,76	1,80
	100,57	100,31
	(cfr. spettrogramma n. 3, tav. I).	(cfr. spettrogramma n. 4, tav. I).

del tutto simile è stato riscontrato anche per i campioni n. ri: 2, 3 e 4, tal quali.

Lo spettrogramma n. 2, sempre in tav. I, è quello ottenuto invece con il solido di cui all'analisi in tab. II, campione n. 2. Com'è stato accertato e com'è visibile, il vetro originario denunzia, a seguito delle azioni idrotermali cui è stato sottoposto e che sono precisate in tab. II, un'evidente feldspatizzazione ad ortoclasio (spettrogramma n. 6), anche se le righe dello spettrogramma n. 2 sono alquanto « diffuse » e le loro intensità — rilevate mediante diffrattogramma con spettrometro a contatore di Geiger — sono piuttosto basse, in armonia con le condizioni fisiche, moderate, che hanno regolato il processo idrotermale.

Analogo comportamento si è rilevato dal computo degli spettrogrammi n. ri: 3 e 5 (cfr. tav. I) relativi ai solidi la cui composizione chimica compare nelle tabelle: III (prima colonna) e IV (seconda colonna), rispettivamente.

Conviene rammentare a questo punto che le condizioni fisiche ed ambientali sotto le quali si sono conseguite le modificazioni strutturali in

TABELLA IV.

Campione n. 4, dopo trattamento idrotermale
in ambiente debolmente potassico (soluz. KOH 1%).
(percentuale sul secco a 105°C)

	$p = \backsim$ 30 Kg/cm^2; $t = \backsim$ 235° C.	$p = \backsim$ 60 Kg/cm^2; $t = \backsim$ 280° C
SiO_2	70,64	71,07
Al_2O_3 (+ TiO_2 + Mn_3O_4)	12,26	11,98
Fe_2O_3	0,68	1,06
FeO	0,77	0,47
MgO	0,83	0,65
CaO	1,64	1,94
Na_2O	2,29	1,99
K_2O	7,68	8,77
H_2O+	3,69	2,80
	100,48	100,73 (cfr. spettrogramma n. 5, tav. I.)

parola, del vetro riolitico originario, sono simili a quelle che hanno invece provocata la zeolitizzazione del vetro alcalitrachitico e la comparsa di uno spettrogramma del tutto simile a quello dell'*herschelite*. Dette condizioni sono: $\backsim$ 30 ÷ 60 Kg/cm^2 e $\backsim$ 235 ÷ 280°C (5).

Se ne conclude pertanto che l'aumento di acidità in determinate ed identiche condizioni sperimentali, esercita una notevole influenza in riguardo alla riduzione dell'intensità delle condizioni fisiche richieste per la feldspatizzazione ad ortoclasio del vetro di partenza. Detta feldspatizzazione idrotermale è risultata infatti, per il vetro alcali-trachitico (6), assai più laboriosa (120 ÷ 200 Kg/cm^2; 330 ÷ 375°C).

Nelle medesime condizioni ambientali si sono, inoltre, incrementate le condizioni fisiche del trattamento a cui sono state sottoposte le ossi-

---

[5]) Sersale R., L.c. a nota [1]), pag. 17.

— Sersale R. *Genesi e costituzione del tufo giallo napoletano.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXV, pag. 201. Napoli, 1958.

[6]) Sersale R. L.c. a nota [5]), pag. 17 e seg.; pag. 201 e seg.

diane riolitiche in istudio. È risultato, ed era prevedibile, che l'aumento della severità delle condizioni fisiche non provoca, in questo caso, altro che una più rapida e più compiuta feldspatizzazione ad ortoclasio.

Se in condizioni moderate di temperatura e pressione, si aumenta la concentrazione dello « agente mineralizzatore » (soluzione di contatto d'idrossido di potassio), come mostra la tab. III (seconda colonna) e lo spettrogramma n. 4, tav. I, si compensano, in parte, gli effetti derivanti dalla riduzione dell'intensità dei fattori fisici.

* * *

Nella seconda serie di esperienze, mantenendo invariate le condizioni fisiche, ho mutato la natura chimica dell'alcali della soluzione di contatto ed ho sostituito la soluzione di potassa con quella di soda di pari concentrazione.

TABELLA V.

Campioni n.ri 1 e 2, dopo trattamento idrotermale
a p = ∽ 60 Kg/cm²; t = ∽ 280°C; soluzione di contatto: NaOH 1%.
(percentuale sul secco a 105°C)

	Campione n 1	Campione n. 2
SiO_2	67,22	69,10
Al_2O_3 (+ TiO_2 + Mn_3O_4)	11,44	12,82
Fe_2O_3	2,93	2,12
FeO	0,65	0,29
MgO	0,47	0,21
CaO	1,60	1,44
Na_2O	6,23	5,38
K_2O	3,25	4,50
H_2O+	6,21	4,64
	100,00	100,50
	(cfr. spettrogramma n. 7, tav. I).	(cfr. spettrogramma n. 8, tav. I).

Le tabelle V, VI e VII danno conto delle modificazioni nella composizione chimica del vetro originario, per effetto delle azioni idrotermali nelle condizioni di volta in volta precisate.

TABELLA VI.

Campione n. 3, dopo trattamento idrotermale in ambiente debolmente sodico. (percentuale sul secco a 105°C)

	$p = \sim 60$ Kg/cm^2; $t = \sim 280$°C; sol. NaOH 1%	$p = \sim 80$ Kg/cm^2; $t = \sim 235$°C; sol. NaOH 3%	$p = \sim 200$ Kg/cm^2; $t = \sim 375$°C; sol. NaOH 1%
SiO_2	66,79	62.43	70,99
Al_2O_3 (+ TiO_2 + Mn_3O_4)	8,35	10,40	8,26
Fe_2O_3	6,98	8,89	5,57
FeO	1,90	1,31	3.53
MgO	0,48	0,30	0,27
CaO	0,71	0,48	0,88
Na_2O	6,17	6,84	6,29
K_2O	4,09	4,65	3,62
H_2O+	5,07	4,30	0,64
	100,54	99,60	100,05
	(cfr. diffrattogramma n. 9 in fig. 1)	(cfr. spettrogramma n. 11, in tav. I)	(cfr. diffrattogramma n. 10 in fig. 1)

Le analisi concordano nel segnalare per i campioni n.ri: 1, 2 e 3, sottoposti a trattamento idrotermale in condizioni moderate, una certa diminuzione del tenore di silice, con conseguente incremento del tenore di ossido di sodio e fissazione di un discreto quantitativo d'acqua.

Si noti l'intenso fenomeno di ossidazione che comporta la trasformazione di una cospicua parte del ferro bivalente in ferro trivalente.

L'esame della tabella VI pone inoltre in risalto l'influenza delle condizioni fisiche che regolano il trattamento idrotermale, sulla composizione chimica dei solidi relativi. Come infatti può constatarsi, l'incremento delle variabili: pressione e temperatura, comporta la riduzione del tenore di acqua che risultava invece fissabile in condizioni fisiche moderate. Pertanto, limitatamente alla costituzione chimica, non si verificano troppo notevoli variazioni rispetto alla composizione del vetro non trattato (cfr. analisi in tab. VI, terza colonna, con analisi in tab. I, campione n. 3). Permane, ovviamente, la cospicua trasformazione del ferro bivalente in trivalente, precedentemente sottolineata.

TABELLA VII.

Campione n. 4, dopo trattamento idrotermale
a p = ∽ 30 Kg/cm²; t = ∽ 235°C; soluzione di contatto: NaOH 1%.
(percentuale sul secco a 105°C)

SiO_2	69,80
Al_2O_3 (+ TiO_2 + Mn_3O_4)	12,27
Fe_2O_3	1,01
FeO	0,58
MgO	0,33
CaO	1,78
Na_2O	3,75
K_2O	6,76
H_2O+	3,20
	99,48

La tabella VI mostra ancora che l'aumento del titolo di soda della soluzione di contatto supplisce, in parte, agli effetti derivanti dalla diminuita intensità dei fattori fisici del trattamento (cfr. tab. VI, colonne prima e seconda).

In armonia con quest'ultima considerazione, la tabella VII — che si riferisce al campione n. 4 e che prende in considerazione gli effetti derivanti da azioni idrotermali assai moderate, in presenza di soluzioni di contatto molto diluite (NaOH all'1%) — mostra invece che, in tal caso, il tenore di ossido di potassio rimane all'incirca quello del vetro originario e pertanto supera il tenore di sodio, pur essendosi operato in ambiente sodico. Anche il contenuto d'acqua del vetro tal quale è maggiore di quello del vetro dopo trattamento.

In tav. I ed in fig. 1 riporto i risultati dell'indagine roentgenografica eseguita sui solidi di cui alle analisi in tabelle: V, VI e VII.

Lo spettrogramma n. 7, in tav. I, riproduce il risultato dell'indagine eseguita sul solido di cui all'analisi in tab. V, campione n. 1. Come può constatarsi, questa volta lo spettrogramma presenta notevoli diversità rispetto ai precedenti. Dal computo delle sue righe risulta infatti che in tali condizioni operative il vetro di partenza si è *analcimizzato* e che, accanto alle

righe attribuite allo spettro dell'analcime, sono presenti anche quelle dell'ortoclasio, « diffuse » e d'intensità bassa.

Comportamento simile, a parte la maggiore intensità delle righe dello spettro dell'ortoclasio, è stato rilevato anche per il campione n. 2, sottoposto ad analogo trattamento idrotermale (cfr. spettrogramma n. 8 in tav. I ed analisi chimica in tab. V, seconda colonna), nonchè per il campione n. 3, di cui all'analisi in tab. VI (prima colonna). Per quest'ultimo campione, a convalida di quanto esposto, riporto il diffrattogramma registrato mediante spettrometro a contatore di Geiger (n. 9, fig. 1). Il computo del diffrattogramma ha consentito di accertare con sicurezza la presenza delle linee dell'*analcime,* accanto a quelle dell'ortoclasio.

Il diffrattogramma n. 10 in fig. 1 si riferisce sempre al campione n. 3, ma al solido di cui all'analisi in tab. VI (terza colonna) e mostra che, ancora in ambiente sodico (NaOH all'1%), ma in condizioni fisiche severe, si attenuano notevolmente le linee dello spettro dell'analcime e sono riconoscibili, più intense, quelle dell'ortoclasio, evidentemente sodifero. In accordo con la quasi totale scomparsa dell'analcime sta la notevole riduzione del contenuto di acqua stabilmente fissata, precedentemente segnalata dall'analisi, in raffronto con quello del solido di cui al diffrattogramma n. 9.

Lo spettrogramma n. 11, in tav. I, è stato ottenuto con il solido di cui all'analisi in tab. VI (seconda colonna). Sono abbastanza chiaramente riconoscibili le righe dello spettro dell'analcime; risultano assai poco intense quelle dell'ortoclasio.

L'indagine roentgenografica relativa al campione n. 4 ed al solido di cui all'analisi in tab. VII, ha fornito infine un diffrattogramma con linee d'intensità bassa e solo con difficoltà attribuibili all'analcime ed all'ortoclasio. Ciò convalida le deduzioni tratte con l'analisi chimica.

Da quanto or ora esposto appare chiaro che i trattamenti idrotermali, in ambiente sodico, del vetro riolitico, contrariamente a quanto osservato nelle stesse condizioni fisiche ma in ambiente potassico, non conducono a risultati dissimili da quelli che ho segnalato per il vetro alcali-trachitico. Questa considerazione è in accordo con la facilità con cui è stata conseguita l'analcimizzazione dell'intera serie di vetri di tipo chimico notevolmente differente che finora ho sottoposto a trattamento idrotermale in condizioni normalizzate, serie che oltre al vetro riolitico ed a quello alcali-trachitico, ha, come più su ricordato, compreso: il vetro leucotefritico, il vetro basaltico e quello nefelin-leucititico.

Credo opportuno rammentare a questo punto, per inciso, che l'herschelitizzazione, conseguita in condizioni sperimentali normalizzate ed in ambiente potassico, è risultata finora possibile solo a partire da vetro alcali-trachitico e da vetro leucotefritico e non per gli altri tre membri della serie studiata.

Per quanto attiene al vetro riolitico ed ai trattamenti idrotermali in

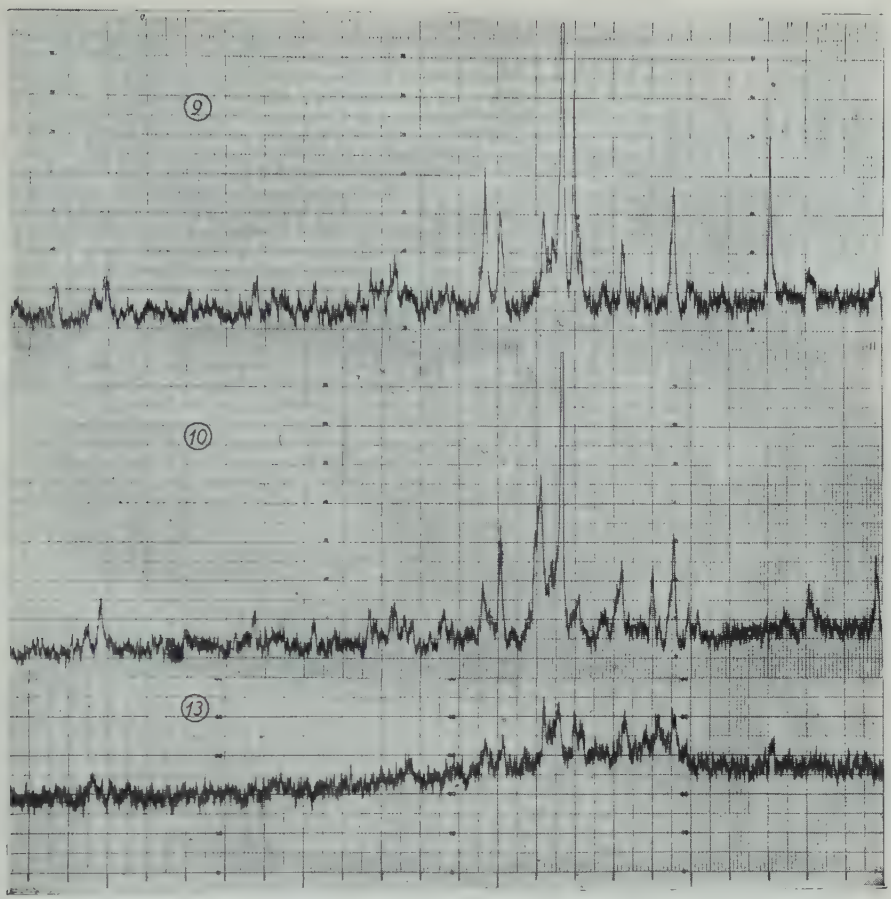


Fig. 1. — Radiazione CuK_α. *Zona compresa fra 5 e 27,5° Θ.*

(9) Camp. n. 3. Solido di cui all'analisi in tab. VI, prima colonna, pag. 602.
(10) Camp. n. 3. Solido di cui all'analisi in tab. VI, terza colonna, pag. 602.
(13) Camp. n. 3. Solido ottenuto adoperando come liquido di contatto la sola acqua, per trattamento idrotermale nelle seguenti condizioni: $t = \backsim 280°C$; $p = \backsim 60$ Kg/cm^2.

ambiente sodico, l'unica differenza di comportamento nei rispetti del vetro alcali-trachitico — che dei membri della serie sopra citata è quello costituzionalmente meno lontano dal primo — risiede nella comparsa dell'ortoclasio (sodifero), accanto all'analcime, in condizioni di temperatura e di pressione più moderate di quelle richieste nel caso che si desideri conseguire lo stesso risultato partendo da vetro alcali-trachitico e, ancora, nella possibilità di realizzare la scomparsa, praticamente completa, dell'analcime, nonchè una più compiuta feldspatizzazione ad ortoclasio (sodifero) del vetro originario, per effetto dell'incremento dei fattori fisici che regolano il trattamento.

A parte l'analcimizzazione, il surricordato comportamento è da porsi in relazione con la sottolineata facilità con la quale in ambiente potassico

si è ottenuta la feldspatizzazione ad ortoclasio del vetro riolitico, facilità intesa, anche ora, come moderatezza di condizioni fisiche. Risulta infatti da quanto, sulla base della prima serie di esperienze, ho dato più sopra conto, che la maggiore acidità del vetro riolitico, ferme restando le altre variabili, rigettando a valori piuttosto bassi temperatura e pressione richieste per la feldspatizzazione ad ortoclasio, sempre in ambiente potassico, sopprime i termini intermedi della sequenza osservata per il vetro alcali-trachitico:

$$\text{ossidiana alcalitrachitica} \xrightarrow[30 \div 60\ \text{Kg/cm}^2]{235 \div 280^\circ\text{C}} \textit{herschelite} \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[\backsim 120\ \text{Kg/cm}^2]{\backsim 330^\circ\text{C}} \textit{analcime} + \textit{ortoclasio} \xrightarrow[\backsim 200\ \text{Kg/cm}^2]{\backsim 375^\circ\text{C}} \text{ortoclasio.}$$

* * *

Ho voluto controllare mediante le indagini complementari i risultati ottenuti sottoponendo ad analisi roentgenografica i solidi relativi al trattamento idrotermale in ambiente sodico ed in condizioni moderate di temperatura e di pressione ($\backsim$ 280°C; $\backsim$ 60 Kg/cm^2), dei campioni di ossidiane in istudio.

In fig. 2 riporto pertanto i diagrammi perdita di peso/temperatura nella loro riproduzione fotografica originale; in fig. 3 ed in tab. VIII i risultati delle prove di valutazione della capacità di scambio basico.

TABELLA VIII.

Capacità di scambio basico, valutata con soluzione N/10 circa di nitrato d'argento.

Campione di partenza	Milliequivalenti Ag rimossi dalla soluzione	Milliequivalenti passati in soluzione			Totale milliequivalenti scambiati
		Na	K	Ca	
n. 1, dopo tratt. idroter. a p = $\backsim$ 60 Kg/cm^2; t = $\backsim$ 280°C; NaOH 1%.	16,58	14,76	2,20	ass.	16,96
n. 2, dopo identico tratt. idroter.	16,49	14,48	2,24	ass.	16,72
n. 4, dopo tratt. idroter. a p = $\backsim$ 30 Kg/cm^2; t = $\backsim$ 235°C; NaOH 1%	8,02	7,60	0,64	ass.	8,24

I diagrammi in fig. 2 sono simili a quelli ottenuti per tutta la serie di vetri finora studiati, sottoposti a trattamento idrotermale nelle condi-

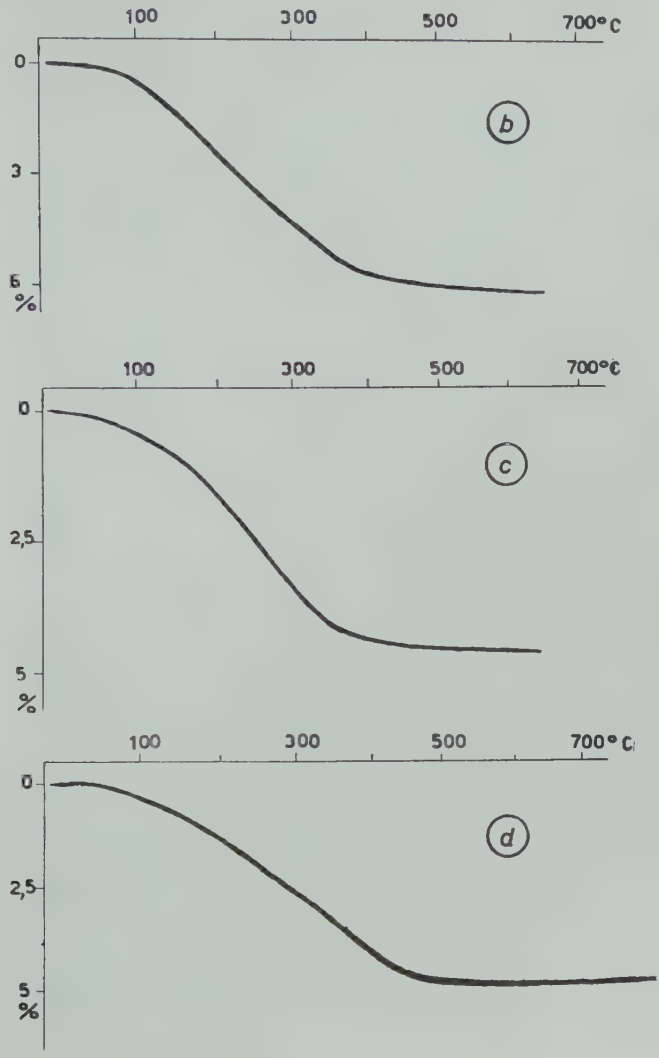


Fig. 2. — Diagrammi perdita di peso/temperatura.

(*b*) Camp. n. 1. Solido di cui all'analisi in tab. V, pag. 601.
(*c*) Camp. n. 2. Solido di cui all'analisi in tab. V, pag. 601.
(*d*) Camp. n. 3. Solido di cui all'analisi in tab. VI, prima colonna, pag. 602.

zioni che or ora ho precisate. Le prove di scambio — per le cui modalità rimando alle mie precedenti note [7]) — segnalano, in corrispondenza, una

[7]) Sersale R. L.c. a nota [1]).

cospicua mobilità da parte dello ione Na. In accordo con quanto più avanti sottolineato, il solido ottenuto per trattamento idrotermale in condizioni fisiche più blande e senza aumento del titolo di soda della soluzione di contatto, denunzia una più bassa attività di scambio.

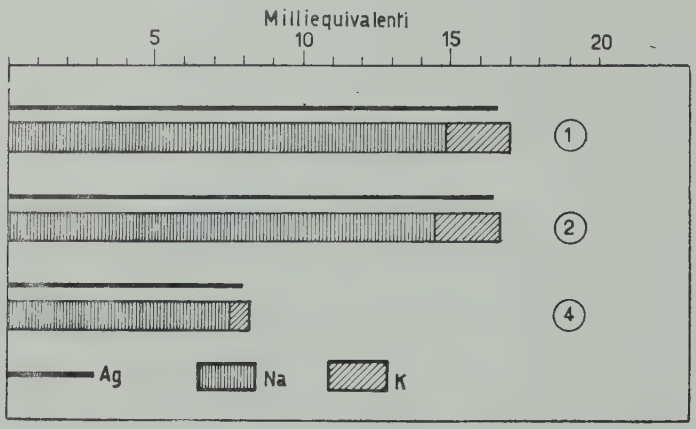


Fig. 3. — Rappresentazione dei risultati delle prove di scambio basico, di cui alla tab. VIII.

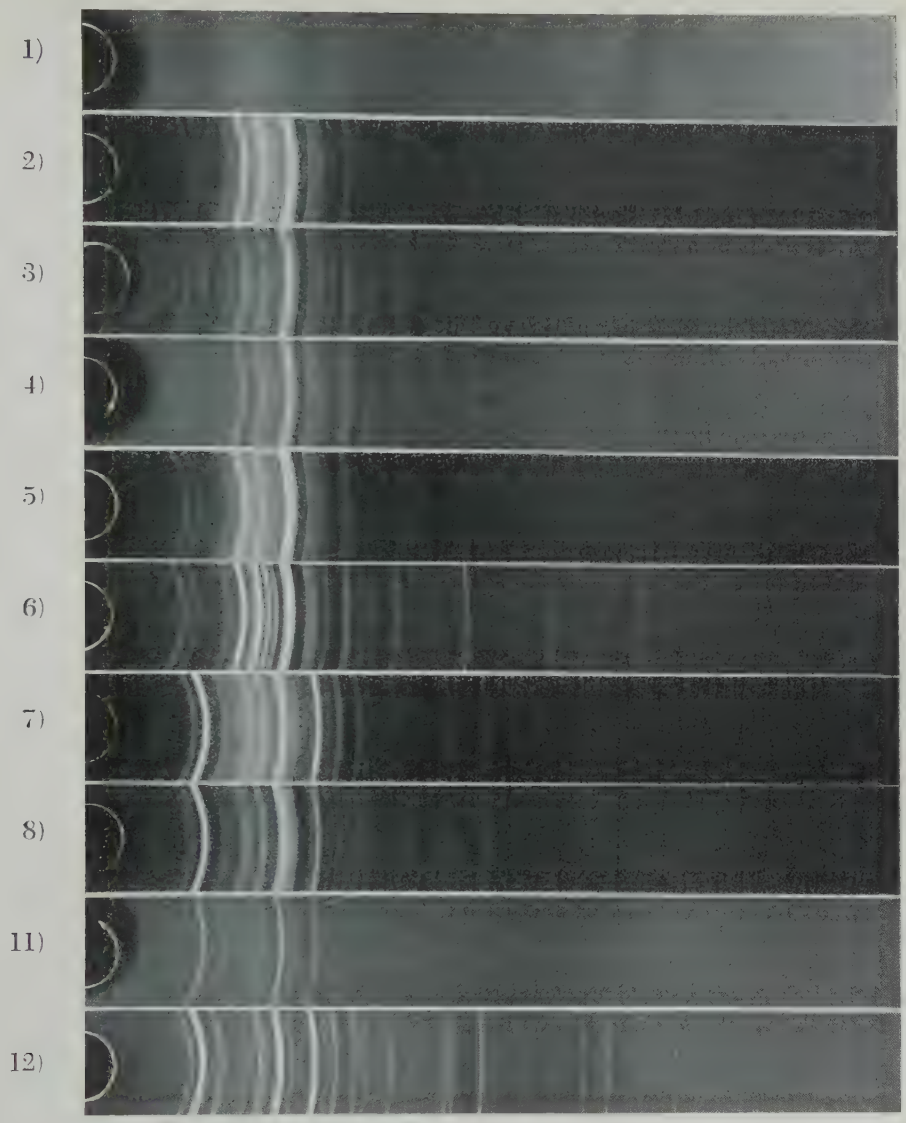
A completamento delle indagini eseguite, credo utile dar conto del risultato ottenuto sottoponendo a trattamento idrotermale, nelle stesse condizioni fisiche ultimamente indicate ($t = \backsim 280°C$; $p = \backsim 60\ Kg/cm^2$) ma senza apporto di alcali dall'esterno, un campione di ossidiana in istudio. Si è adoperato pertanto come liquido di contatto la sola acqua.

Come mostra il diffrattogramma n. 13 in fig. 1, relativo al solido ottenuto per trattamento del campione n. 3, l'evoluzione del vetro originario verso l'analcimizzazione e la feldspatizzazione ad ortoclasio è puramente embrionale (*). Questo comportamento, più che con il contenuto di alcali di costituzione del vetro di partenza — che nella *comendite* è piuttosto notevole — è da porsi in relazione con le moderate condizioni fisiche che hanno regolato il trattamento. Comportamento simile, in identiche condizioni sperimentali, si è riscontrato infatti anche per il vetro alcali-trachitico.

L'insieme delle risultanze sperimentali converge nell'indicare che il trattamento idrotermale del vetro riolitico comporta già in condizioni moderate di pressione e di temperatura ($\backsim 30 \div 60\ Kg/cm^2$; $\backsim 235 \div 280°C$) ed in ambiente potassico, la sua feldspatizzazione ad ortoclasio. Pertanto, in tali condizioni, a differenza di quanto osservato per il vetro meno acido: quello alcali-trachitico, il vetro riolitico non risulta zeolitizzabile.

L'aumento della temperatura e della pressione del trattamento idroter-

(*) Com'è ovvio, i diffrattogrammi in fig. 1 sono ottenuti in condizioni operative del tutto simili.



Diam. camera mm. 114,59. Rad. CuK.

1) Camp. n. 1, tal quale (cfr. analisi in tab. I, prima colonna).
2) Camp. n. 2. Solido di cui all'analisi in tab. II.
3) Camp. n. 3. Solido di cui all'analisi in tab. III, prima colonna.
4) Camp. n. 3. Solido di cui all'analisi in tab. III, seconda colonna.
5) Camp. n. 4. Solido di cui all'analisi in tab. IV, seconda colonna.
6) Ortoclasio, polvere dai cristalli di ortoclasio sodifero nella trachite dell'Arso (Isola d'Ischia). $Na_2O = 6{,}67\%$; $K_2O = 5{,}98\%$.
7) Camp. n. 1. Solido di cui all'analisi in tab. V.
8) Camp. n. 2. Solido di cui all'analisi in tab. V.
11) Camp. n. 3. Solido di cui all'analisi in tab. VI, seconda colonna.
12) Analcime (Somma-Vesuvio).

male, perdurando l'ambiente potassico, non comporta cambiamenti del risultato conseguito.

In ambiente sodico, per trattamento idrotermale nelle identiche condizioni di cui sopra ($p = \backsim 30 \div 60$ Kg. cm^2; $t = \backsim 235 \div 280$°C), si consegue l'analcimizzazione del vetro originario, accompagnata da feldspatizzazione ad ortoclasio (sodifero.).

L'aumento della temperatura e della pressione del trattamento idrotermale, perdurando l'ambiente sodico, favorisce la reazione di feldspatizzazione, con conseguente retrogradazione di quella di zeolitizzazione.

Il trattamento idrotermale in condizioni moderate di temperatura e di pressione ($\backsim 280$°C; $\backsim 60$ Kg. cm^2) ed in presenza di sola acqua quale liquido di contatto, comporta soltanto un'assai debole evoluzione del vetro riolitico verso il riordino strutturale.

Nel terminare questa nota mi è gradito ringraziare il Prof. Scherillo per i consigli che mi ha dati durante l'espletamento delle ricerche.

Napoli, Istituto di Chimica Industriale dell'Università.

Riassunto. — Facendo seguito a precedenti ricerche intraprese con lo scopo di studiare il comportamento di una serie di vetri vulcanici di differente tipo chimico allorchè sottoposti a trattamento idrotermale in condizioni normalizzate, vien dato conto delle modificazioni strutturali e costituzionali che si sono conseguite a partire da vetro riolitico.

Si dimostra che, a differenza di quanto osservato per il termine costituzionalmente più prossimo della serie di vetri studiati: quello alcali-trachitico, il vetro riolitico, in identiche condizioni fisiche ed in ambiente potassico, *non* si zeolitizza ad herschelite. Al contrario, in ambiente sodico e nelle identiche condizioni fisiche, il vetro riolitico — come tutti i termini della serie di vetri che finora ho studiato — si *analcimizza*.

Si pone in luce che è possibile feldspatizzare ad ortoclasio il vetro riolitico anche in condizioni moderate di temperatura e di pressione ($\backsim 280$°C; $\backsim 60$ Kg/cm^2) e si sottolinea, a parità di condizioni, l'influenza esercitata dall'aumento di acidità del vetro di partenza sulla sua attitudine alla feldspatizzazione.

Summary. — An account for the results obtained by submitting the rhyolitic glass to hydrothermal actions, in standardized conditions, has been given by the author as a continuation of preceding researches.

It has been shown that starting from the rhyolitic glass — contrary to the case of the alcalitrachytic one, which in the series of the volcanic glass till now studied is the term more near, as for chemical composition, to the first — in the same physical conditions and in the presence of potassium idroxide dilute solution, *herschelite* is *not* obtainable.

In the presence of sodium idroxide dilute solution and in the same physical conditions — according to the results obtained with all the members of the series of the glasses studied — *analcite* has been obtained.

It has been demonstrated that it is possible to change into *orthoclase* the rhyolitic glass in moderated physical conditions, too, ($t = \backsim 280$°C; $p = \backsim 60$ Kg/cm^2) and, par of conditions, the influence of the increased acidity of the starting obsidian on its aptitude to be transformed into orthoclase, has been emphasized.

Processi verbali delle tornate accademiche dell'anno 1960.

Processo verbale dell'adunanza del dì 2 gennaio 1960.

Assistono all'adunanza il presidente Salfi, il segretario D'Erasmo, i soci ordinari residenti Colamonico, Malquori, Miranda, Nobile, Scherillo, Spampinato ed i corrispondenti Cennamo, Nicolaus e Penta.

Il segretario legge il processo verbale dell'adunanza 5 dicembre 1959, che è approvato. Indi comunica le richieste di cambio recentemente pervenute da parte del Direttore dell'Istituto di Zoologia dell'Università di Lisbona, che offre la nuova *Revista Portuguesa de Zoologia e Biologia general* (continuazione degli *Arquivos do Museu Bocage*), e da parte della Science Institution della Kinki University di Fuse Osaka in Giappone, che invia i propri *Proceedings*, di cui si è iniziata la pubblicazione nello scorso mese di maggio. — L'Accademia acconsente.

Il socio Spampinato presenta, per il Rendiconto, una sua III nota *Sul genere aritmetico di una superficie algebrica.*

Il socio Malquori presenta una nota del prof. Riccardo Sersale e del dott. Vittorio Sabatelli, dal titolo *Attività « pozzolanica » delle zeoliti.* Nota 1. *Reattività della herschelite con la soluzione di calce.* — Il Presidente incarica la Commissione Malquori, Scherillo e D'Erasmo di riferire su di essa nella prossima adunanza.

Il socio corrispondente Nicolaus presenta una nota sua e dei dottori Mario Piattelli e Giuseppe Nami *Sulla struttura della sepiomelanina.*

Il tesoriere Scherillo presenta i bilanci dell'anno 1959. — L'Accademia nomina revisori dei conti i consoci Franchetta e Nicolaus.

Processo verbale dell'adunanza del dì 6 febbraio 1960.

Assistono all'adunanza i soci ordinari residenti Catalano, Colamonico, D'Erasmo, Franciosi, Imbò, Malquori, Miranda, Nobile, Salfi, Scherillo, Spampinato, ed i corrispondenti Nicolaus ed Orrù.

Presiede il presidente Salfi, segretario il socio D'Erasmo.

Il segretario legge il processo verbale dell'adunanza 2 gennaio, che è approvato. Indi comunica che nell'adunanza 13 gennaio del Consiglio Generale della Società, riprendendo un antico voto espresso da numerosi soci, fu stabilito — allo scopo di meglio coordinare le iniziative riguardanti il funzionamento e l'incremento della Biblioteca sociale — di costituire una Commissione, presieduta dal Presidente Generale e formata da un socio rappresentante di ciascuna Classe e dal direttore della biblioteca medesima. — L'Accademia designa il socio Imbò a far parte di tale Commissione.

Presenta quindi l'*Annuario 1960* della Società Nazionale di Scienze, Lettere ed Arti, in corso di distribuzione. — Legge infine gli avvisi di concorso per il conferimento dei premi dott. Alessandro Bonavera e prof. Modesto Panetti, da conferirsi nell'anno 1960 dall'Accademia delle Scienze di Torino.

Il socio D'Erasmo presenta ed offre in omaggio la sua *Bibliografia geologica della Puglia*, recentemente pubblicata. — Il presidente ringrazia.

La Commissione Malquori, Scherillo e D'Erasmo riferisce sulla nota del prof. Riccardo Sersale e del dott. Vittorio Sabatelli dal titolo *Attività « pozzolanica » delle zeoliti. Nota. I. Reattività della herschelite con la soluzione di calce,* proponendone l'accoglimento per l'inserzione nel Rendiconto. — L'Accademia unanime approva.

Il socio Miranda presenta: 1°) una nota del prof. Antonio Zitarosa, dal titolo *Alcune osservazioni su certi teoremi di compattezza e sul problema di Darboux;* 2°) una nota del dott. Paolo De Lucia *Su un problema ai limiti con condizioni al contorno dipendenti dal parametro.* — Il presidente nomina la Commissione costituita dai soci Miranda, Franchetta e Cafiero, con l'incarico di riferire sui due lavori in una prossima adunanza.

Lo stesso socio Miranda presenta — a nome del collega Franchetta che scusa l'assenza — una nota del prof. Mario Curzio sopra *Una osservazione sui gruppi finiti a fattoriali supersolubili.* — È incaricata la Commissione Franchetta, Miranda e Spampinato di riferire su di essa nella ventura tornata.

Il socio Malquori presenta una nota del prof. Riccardo Sersale *Sulla natura zeolitica dei tufi rossi a scorie nere delle regioni Sabazia e Cimina.* — Riferirà su questo lavoro la Commissione composta dai soci Malquori, Scherillo e D'Erasmo.

Il socio Catalano presenta, per il volume in corso degli Atti, una sua memoria intitolata *L'erboristeria attraverso i tempi.* — L'Accademia approva all'unanimità.

Il socio Franciosi presenta, per il Rendiconto, una nota dell'ing. Renato Sparacio dal titolo *Il calcolo a rottura degli impalcati da ponte.* — Il presidente incarica la Commissione Franciosi, Tolotti e Giangreco di riferire su tale lavoro nella ventura adunanza.

Il socio corrispondente Nicolaus presenta le tre note seguenti: Rachele Scarpati e Vincenzo Dovinola, *Sugli acidi pirrolcarbonici.* Nota XIV. *Sintesi di acidi N-metil ed N-etilpirrolici;* Vincenzo Dovinola, *Sugli acidi pirrolcarbonici.* Nota XV. *Determinazione di nuovi RF;* Mario Piattelli, *Sugli acidi pirrolcarbonici.* Nota XVI. *Alcuni acidi pirrolici in relazione allo studio della porfirina a.*

L'Accademia dà incarico di riferire sui tre lavori alla Commissione costituita dai soci Nicolaus, Malquori e Covello.

Si procede infine alla lettura della Relazione dei revisori dei conti, professori Alfredo Franchetta e Rodolfo Alessandro Nicolaus, sul bilancio dell'Accademia chiuso al 31 dicembre 1959. La relazione si chiude con la constatazione della perfetta regolarità del bilancio e con la proposta di approvazione di esso. — L'Accademia approva alla unanimità, tributando un plauso al Tesoriere Scherillo per lo zelo con cui cura gl'interessi contabili del Sodalizio.

Processo verbale dell'adunanza del dì 5 marzo 1960.

Sono presenti i soci ordinari residenti Catalano, Colamonico, D'Erasmo, Franchetta, Franciosi, Imbò, Malquori, Miranda, Nobile, Salfi, Scherillo, Spampinato, il socio ordinario non residente Onorato ed i corrispondenti Colucci, Nicolaus, Nicolini e Orrù.

Presiede il presidente Salfi, segretario il socio D'Erasmo.

Il segretario dà lettura del processo verbale dell'adunanza 6 febbraio, che è approvato. Indi comunica l'invito, pervenuto dal Presidente dell'Unione Matematica Italiana, a partecipare al Convegno sui problemi organizzativi della Matematica italiana e questioni connesse (Bologna, 28-29 febbraio) ed informa che l'Accademia ha cordialmente aderito, facendosi rappresentare a quelle riunioni dal consocio Miranda.

Dà quindi notizia del programma preliminare del Decimo Congresso Internazionale di Meccanica applicata, che sotto gli auspicî del Consiglio Nazionale delle Ricerche avrà luogo a Stresa dal 31 agosto al 7 settembre 1960. — L'Accademia prega i soci Franciosi e Giangreco di volerla rappresentare a tale manifestazione.

Presenta infine il volume XXVI della 4ª serie del Rendiconto, relativo all'anno 1959, del quale è stata recentemente ultimata la stampa.

Fra le pubblicazioni pervenute in omaggio nello scorso febbraio, sono segnalati alcuni lavori del socio straniero Arambourg, l'Annuario 1960 dell'Osservatorio Astronomico di Capodimonte offerto dal consocio Nicolini e un gruppo di note dell'Istituto per le applicazioni del Calcolo, inviato dal collega Picone.

Il socio Colamonico presenta il volume XX delle *Memorie di geografia economica*, pubblicate sotto la sua direzione, che si riferisce a *I porti d'Italia* del prof. Giuseppe Barbieri. Il socio Nobile presenta la *Commemorazione del socio Giuseppe Armellini*, da lui letta nello scorso novembre all'Accademia dei Lincei. — Il presidente ringrazia i donatori.

La Commissione Miranda, Franchetta e Cafiero riferisce sulle note del prof. Antonio Zitarosa dal titolo *Alcune osservazioni su certi teoremi di compattezza e sul problema di Darboux*, e del dott. Paolo De Lucia *Su un problema ai limiti con condizioni al contorno dipendenti dal parametro*, esprimendo per entrambe parere favorevole alla inserzione nel Rendiconto. — L'Accademia unanime approva.

Uguale proposta, favorevole alla stampa nello stesso periodico, avanza la Commissione Franchetta, Miranda e Spampinato nei riguardi della nota del prof. Mario Curzio sopra *Una osservazione sui gruppi finiti a fattoriali supersolubili.* — È approvata alla unanimità.

Sono del pari approvati a voti unanimi i rapporti favorevoli alla stampa delle note seguenti, presentati dalle Commissioni appresso indicate:

1) prof. Riccardo Sersale, *Sulla natura zeolitica dei tufi rossi a scorie nere delle regioni Sabazia e Cimina* (Commissione Malquori, Scherillo e D'Erasmo);

2) ing. Renato Sparacio, *Il calcolo a rottura degli impalcati da ponte* (Commissione Franciosi, Tolotti, Giangreco);

3) prof. Rachele Scarpati e dott. Vincenzo Dovinola, *Sugli acidi pirrolcarbonici.* Nota XIV. *Sintesi di acidi N-metil ed N-etilpirrolici* (Commissione Nicolaus, Malquori e Covello);

4) dott. Vincenzo Dovinola, *Sugli acidi pirrolcarbonici.* Nota XV. *Determinazione di nuovi RF* (Commissione Nicolaus, Malquori e Covello);

5) dott. Mario Piattelli, *Sugli acidi pirrolcarbonici.* Nota XVI. *Alcuni acidi pirrolici in relazione allo studio della porfirina a* (Commissione Nicolaus, Malquori e Covello).

Il socio Malquori presenta, per il Rendiconto, le quattro note seguenti del dott. Bruno J. R. Nicolaus: *Nuovi coloranti a dispersione.* Nota I: *Monoazoici gialli contenenti gruppi uretanici;* Nota II: *Eteri di monoazoici gialli contenenti gruppi uretanici;* Nota III: *Ammine aromatiche terziarie contenenti gruppi uretanici;* Nota IV: *Monoazoici rossi contenenti gruppi uretanici.* — Il Presidente nomina la Commissione Malquori, Bakunin e Giordani, con l'incarico di riferire sulle quattro note predette nella ventura adunanza.

Lo stesso socio Malquori presenta inoltre, per lo stesso periodico, una nota del prof. Riccardo Sersale *Sulla natura zeolitica del tufo « carpato » della regione vulcanica del Monte Vulture.* Riferirà su di essa la Commissione costituita dai soci Malquori, Scherillo e D'Erasmo.

Vengono presentate infine, dal medesimo consocio, le altre due note seguenti: 1) ingg. Leopoldo Massimilla, Antonio Solimando ed Edoardo Squillace, *Sulla dispersione di gas in sistemi: solido-liquido, fluidizzati;* 2) ing. Gianni Astarita, *Assorbimento di anidride carbonica in soluzioni acquose di monoetanolammina.* — Su entrambi questi lavori si pronunzierà la Commissione Malquori, Franciosi e Giangreco.

Processo verbale dell'adunanza del dì 2 aprile 1960.

Assistono i soci ordinari residenti Catalano, Colamonico, D'Erasmo, Franchetta, Imbò, Nobile, Salfi, Scherillo, Spampinato ed i corrispondenti Nicolaus ed Orrù. Scusano l'as-

senza i soci Franciosi, Malquori e Penta. Presiede il presidente Salfi, segretario il socio D'Erasmo.

Il segretario legge il processo verbale dell'adunanza 5 marzo, che è approvato. Comunica quindi l'invito dell'Ente Autonomo Mostra d'Oltremare di Napoli a partecipare al *Congresso di Etnografia e Folklore della Casa*, fissato per i giorni 1, 2 e 3 luglio 1960. — L'Accademia prega il socio Colamonico di volerla rappresentare.

Legge poi la lettera della Biblioteca dell'Accademia Sinica di Pechino, la quale propone un regolare scambio di pubblicazioni. — L'Accademia acconsente.

Su conforme proposta delle rispettive Commissioni, nominate nella precedente adunanza, l'Accademia approva all'unanimità, con separate votazioni, l'inserzione nel Rendiconto delle sette note seguenti:

a) dott. Bruno J. R. Nicolaus, *Nuovi coloranti a dispersione.* Nota I: *Monoazoici gialli contenenti gruppi uretanici;* Nota II: *Eteri di monoazoici gialli contenenti gruppi uretanici;* Nota III: *Ammine aromatiche terziarie contenenti gruppi uretanici;* Nota IV: *Monoazoici rossi contenenti gruppi uretanici;*

b) prof. Riccardo Sersale, *Sulla natura zeolitica del tufo « carpato » della regione vulcanica del monte Vulture;*

c) ingg. Leopoldo Massimilla, Antonio Solimando ed Edoardo Squillace, *Sulla dispersione di gas in sistemi: solido-liquido, fluidizzati;*

d) ing. Gianni Astarita, *Assorbimento di anidride carbonica in soluzioni acquose di monoetanolammina.*

Il socio Spampinato presenta una sua IV nota *Sul genere aritmetico di una superficie algebrica.*

Il socio Scherillo presenta — a nome del collega Malquori che scusa l'assenza — una nota del prof. Riccardo Sersale, dal titolo: *Ricerche sulla zeolitizzazione di vetri vulcanici per trattamento idrotermale.* Nota VII. *Analcimizzazione di ossidiane riolitiche.* Il presidente nomina la Commissione costituita dai soci Malquori, Scherillo e D'Erasmo, con l'incarico di riferire su questo lavoro nella prossima adunanza.

Processo verbale dell'adunanza del dì 7 maggio 1960.

Assistono all'adunanza i soci ordinari residenti Catalano, D'Erasmo, Franciosi, Imbò, Miranda, Nobile, Salfi, Scherillo, Spampinato, Tolotti ed i corrispondenti Cennamo, Colucci, Nicolaus, Orrù, Penta.

Presiede il presidente Salfi, segretario il socio D'Erasmo.

Il segretario legge il processo verbale dell'adunanza 2 aprile, che è approvato. Iniziando le sue comunicazioni, egli si dice profondamente triste nel ricordare ai colleghi il grave lutto che ha colpito l'Accademia con la scomparsa — avvenuta il 17 aprile in Napoli — del decano dei propri soci, Maria Bakunin, che alla vita dell'Accademia aveva preso parte attivissima per più di 55 anni, dal dì 11 febbraio 1905 in qualità di socio corrispondente, e dal 6 maggio 1911 come socio ordinario residente della Sezione di Scienze Naturali, ricoprendovi anche la carica di presidente negli anni 1932 e 1952. Nata in Siberia nel 1873 ed appartenente ad aristocratica famiglia russa, Maria Bakunin dovè lasciare, con i suoi, la terra d'origine fin dalla più giovane età per le idee rivoluzionarie del padre. Trasferitasi a Napoli, nuova patria d'elezione, percorse nella nostra città tutta la sua carriera universitaria, occupandovi ben presto (ottobre 1912) la cattedra di chimica tecnologica organica, e poi quella di chimica industriale nella Facoltà d'Ingegneria (allora Scuola Superiore Politecnica) e passando più tardi a quella di Chimica organica della Facoltà di Scienze, che tenne fino al 31 ottobre 1948, data del suo collocamento a riposo per raggiunti limiti di età. Nella prima metà del secolo ventesimo ella divenne così una delle figure più rappresentative dell'ambiente scientifico

napoletano, non solo per la sua profonda cultura e per i suoi studi nei campi della chimica organica e della chimica applicata — riguardanti specialmente il meccanismo della sintesi di Perkin-Oglialoro e le isomerie dei composti della serie cinnamica, con particolare riguardo alle condizioni più adatte per la trasformazione degli uni negli altri, oltre agli interessanti contributi di chimica applicata riflettenti la conoscenza degli scisti bituminosi del Salernitano e di altre regioni d'Italia, che condussero alla preparazione di importanti prodotti medicamentosi — ma altresì per le numerose cariche ricoperte, per la larga cerchia di allievi della sua scuola, molti dei quali salirono ben presto a meritata fama, e per l'alto prestigio di cui godeva presso Enti, Autorità, colleghi, amici e scolari, in virtù del suo carattere severo ma giusto, del profondo senso di attaccamento al dovere, dell'entusiasmo per la ricerca scientifica, e soprattutto delle fondamentali virtù della scrupolosità e del disinteresse.

Il segretario, che per i doveri del suo ufficio l'ebbe collaboratrice instancabile quando, nel 1932, preparò insieme con lei il nuovo Regolamento dell'Accademia in applicazione del rinnovato Statuto del 1931, si limita oggi a questo disadorno cenno di affettuoso rimpianto, mandando alla venerata memoria di Lei — in attesa di una prossima, degna commemorazione — il doveroso omaggio dell'Accademia, che per più di mezzo secolo la vide partecipare assiduamente alle sue adunanze ed interessarsi costantemente ad ogni manifestazione culturale, e che in numerosi volumi del suo Rendiconto e dei propri Atti, dal 1900 fino al 1944, annovera una quarantina di lavori della compianta Consocia, preziosa documentazione di una vita nobilmente e tenacemente spesa nell'interesse della Scienza.

Il socio Diamare, che scusa l'assenza, ha comunicato di avere espresso le sue condoglianze direttamente ai familiari dell'estinta e le ripete ai colleghi dell'Accademia. Analogamente il segretario non ha mancato di rendersi interprete dei sentimenti dei consoci presso i nipoti Bakunin.

Dopo una breve sospensione della seduta, in segno di lutto, il segretario comunica la Ministeriale 12 aprile, relativa all'avvenuta approvazione della nomina del prof. Giovanni Malquori a vice-presidente della Classe di Scienze fisiche e matematiche per l'anno 1960.

Informa poi che la presidenza della Società, invitata dall'Accademia delle Scienze di Torino a formulare proposte per la seconda assegnazione del Premio Internazionale Modesto Panetti, ha già inviato in tempo utile la propria segnalazione.

Su proposta del socio Nicolaus, l'Accademia stabilisce di accordare il cambio del proprio Rendiconto alla Chemical Society di Londra, che offre la pubblicazione *Current chemical papers*.

La Commissione Malquori, Scherillo e D'Erasmo riferisce sulla nota del prof. Riccardo Sersale dal titolo: *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale.* Nota VII. *Analcimizzazione di ossidiane riolitiche,* proponendone l'accoglimento per la stampa nel Rendiconto. L'Accademia approva all'unanimità.

Il socio Franciosi presenta, per il Rendiconto, una nota del prof. Tullio Renzulli sopra *La linea elastica al di là del carico critico.* Il presidente nomina la Commissione Franciosi, Tolotti e Giangreco, con l'incarico di riferire su questo lavoro nella prossima adunanza.

Il socio Penta presenta, per il volume in corso degli Atti, una sua memoria dal titolo: *Il sottosuolo della città di Napoli in rapporto alla progettazione di una metropolitana,* e ne discorre diffusamente. L'Accademia approva all'unanimità.

Il socio Orrù presenta, per il Rendiconto, una nota dei dottori Teodoro De Leo e Lidia Foti dal titolo: *Acidi grassi alimentari e sintesi del colesterolo nel ratto.* Il presidente incarica la Commissione Orrù, Salfi e Galgano di riferire su questo lavoro in una prossima tornata.

Processo verbale dell'adunanza del dì 4 giugno 1960.

Assistono all'adunanza, presieduta dal presidente Salfi, i soci ordinari residenti Catalano, Colamonico, D'Erasmo (segretario), Franchetta, Imbò, Malquori, Miranda, Nobile, Scherillo, Tolotti ed i corrispondenti Cennamo, Colucci, Galgano, Nicolaus, Nicolini e Penta.

È scusata l'assenza dei soci Franciosi e Giordani.

Letto il processo verbale dell'adunanza 7 maggio, che è approvato, il segretario ha il dolore di comunicare ai consoci il nuovo lutto che ha colpito l'Accademia con la morte, avvenuta in Firenze il 7 maggio scorso, del prof. Gioacchino Leo Sera, socio corrispondente nella Sezione delle Scienze Naturali dal dì 11 maggio 1929. Del compianto collega — che per più di un ventennio fu titolare della cattedra di Antropologia nell'Università di Napoli — il Segretario ricorda le principali tappe della carriera, a cominciare dagli studi compiuti a Roma nei primi anni del secolo e dalla libera docenza esercitata a Firenze fino agli insegnamenti tenuti dapprima per incarico a Pavia e a Milano e successivamente come ordinario a Napoli dal 1927, ed accenna brevemente ai più importanti contributi scientifici da lui portati all'anatomia delle razze umane e ai problemi dell'antropogenesi, che assorbirono molta parte della sua attività, continuata indefessamente fino agli ultimi anni di una lunga vita operosa, anche in condizioni visive progressivamente indebolite. Sono da segnalare particolarmente, nel primo di tali gruppi, gli studi di talune conformazioni e caratteri anatomici di varie parti dello scheletro nelle diverse razze umane e nei mammiferi, e, nel secondo, le sue osservazioni sulla importanza dell'ambiente acquatico nell'evoluzione dei diversi ordini di mammiferi e la sua tendenza polifiletica nelle nuove classificazioni proposte per i Primati. In una serie di lavori, che venne pubblicando nell'ultimo ventennio, Sera prese infatti in esame le diverse forme fossili di Primati superiori scoperte nel Sud-Africa, a Giava e nella Cina meridionale, giungendo a conclusioni affatto nuove circa il loro significato. Per tali forme, capaci di corsa in attitudine bipede, di occultamento subacqueo o di arrampicamento arboreo, egli istituì il gruppo degli *Orthodromidae*, al quale collegò le forme conosciute collettivamente come *Australopithecinae*, sostenendo che tale gruppo costituisce la prima prova palcontologica sicura dell'origine polifiletica dell'umanità.

Dopo una breve sospensione, in segno di lutto, il segretario comunica:

1) - i ringraziamenti della signora Bianca Ciuoli, vedova Sera, per le condoglianze espresse dall'Accademia per la scomparsa del consorte;

2) - la lettera della Chemical Society di Londra, relativa al cambio dei *Current chemical Papers* col Rendiconto accademico.

Il socio Salfi presenta ed offre in omaggio il volume XI (1959) dell'*Annuario dello Istituto e Museo di Zoologia dell'Università di Napoli.*

Fra le pubblicazioni recentemente pervenute in omaggio, il Segretario segnala il lavoro del consocio Nicolaus *The chromatographic study of pyrrolic acids arising from oxidative degradation of natural pigments.* Il presidente ringrazia il donatore.

La Commissione Franciosi, Tolotti e Giangreco riferisce sulla nota del prof. Tullio Renzulli dal titolo *La linea elastica al di là del carico critico*, proponendone l'accoglimento per la stampa nel Rendiconto.

Uguale parere favorevole per l'inserzione nel medesimo periodico esprime la Commissione Orrù, Salfi e Galgano nei riguardi della nota dei dottori Teodoro De Leo e Lidia Foti, *Acidi grassi alimentari e sintesi del colesterolo nel ratto*, presentata nella precedente adunanza.

Con due distinte votazioni l'Accademia approva all'unanimità le conclusioni predette.

Il socio Miranda presenta una nota del prof. Emilio Gagliardo dal titolo: *Una*

struttura unitaria in diverse famiglie di spazi funzionali. Teoremi di compattezza e di chiusura. — Il presidente incarica la Commissione Miranda, Tolotti e Cafiero di riferire su questo lavoro in una prossima tornata.

Il socio Malquori presenta, per il volume in corso degli Atti, una memoria dei proff. Riccardo Sersale e Paolo Giordano Orsini dal titolo: *Idratazione e trasformazione della loppa d'alto forno, per contatto con soluzione d'idrossido di calcio*, corredata da 3 figure intercalate e da 5 tavole fuori testo. Il presidente nomina la Commissione Malquori, Scherillo, Nicolaus con l'incarico di riferire nella ventura tornata.

Il socio corrispondente Nicolaus presenta, per l'inserzione nel Rendiconto, le tre note seguenti: *a*) Giorgio Daniele, *Misura della costante di equilibrio dello ione* I_2Cl^- *con il metodo spettrofotometrico; b*) Mario Piattelli e Guido di Prisco, *Sugli acidi pirrolcarbonici.* Nota XVII. *Sintesi di acidi N-alchil-pirrolcarbonici; c*) Mario Piattelli e Luigi Minale, *Sugli acidi pirrolcarbonici.* Nota XVIII. *Sintesi di acidi N-aril-pirrolcarbonici.* — Il presidente incarica la Commissione Nicolaus, Malquori e Scherillo di riferire sulla prima di esse, e la Commissione Nicolaus, Malquori e Orrù di riferire sulle altre due.

Il socio Malquori presenta due note del dott. Bruno J. R. Nicolaus, dal titolo: *Nuovi coloranti a dispersione.* Nota V. *Coloranti stirilici contenenti gruppi uretanici,* e Nota VI. *Nuovi composti stirilici e relazioni intercorrenti tra costituzione chimica e proprietà ottiche.* — Il presidente incarica la Commissione composta dai soci Malquori, D'Erasmo e Scherillo di riferire su questi due lavori nella ventura adunanza.

A nome del socio Franciosi il segretario presenta una nota dell'ing. Giuliano Augusti: *Sulla determinazione del grado di sicurezza nel calcolo a rottura.* Viene incaricata della relativa relazione la Commissione Franciosi, Tolotti e Giangreco.

Il socio Imbò presenta una nota del dott. Izumi Yokoyama dal titolo: *Anomalie magnetiche sul Vesuvio.* È incaricata di riferire su di essa la Commissione Imbò, Carrelli e Scherillo.

Il socio corrispondente Nicolini presenta una sua nota, destinata alla stampa nel Rendiconto, dal titolo: *Sull'approssimazione isotermica ad un modello rarefatto di atmosfera lunare.*

Constatata la validità dell'adunanza, a norma dell'art. 12 dello Statuto e dell'art. 3 del Regolamento sociale, si passa quindi, secondo l'ordine del giorno, alla elezione dei soci per i posti vacanti nelle diverse categorie.

Il Segretario comunica che, nell'adunanza privata del dì 7 maggio, la sezione di Scienze naturali ha stabilito di presentare all'approvazione della Classe due candidati per la nomina ai posti vacanti di socio ordinario residente, un candidato per la nomina al posto vacante di socio straniero, e un candidato per la elezione al posto vacante di socio corrispondente.

Il presidente Salfi legge le relazioni sui requisiti scientifici del socio corrispondente Antonietta Orrù, ordinaria di Fisiologia generale nella Facoltà di Scienze dell'Università di Napoli, e dell'altro socio corrispondente prof. Giuseppe Montalenti, ordinario di Genetica nella medesima Facoltà, proposti a voti unanimi dalla Sezione per la nomina a socio ordinario residente. Quindi il presidente chiede ai soci ordinari presenti alla adunanza se abbiano a proporre altri nomi. Non essendo state fatte altre proposte, i due candidati predetti sono ammessi separatamente a votazione per scrutinio segreto, ottenendo undici voti favorevoli su undici soci ordinari presenti e votanti.

Quindi il socio Scherillo legge il parere motivato sui requisiti scientifici del prof. Conrad Burri, titolare di Mineralogia al Politecnico di Zurigo, proposto a voti unanimi dalla medesima Sezione per la nomina a socio straniero. Non avendo alcuno dei presenti chiesto, su domanda del presidente, di integrare la lista con altri nomi, il candidato è ammesso alla votazione segreta. Questa ha dato undici voti favorevoli sopra undici soci presenti e votanti.

In conseguenza dei risultati di tali votazioni, il presidente proclama eletti i professori Antonietta Orrù e Giuseppe Montalenti soci ordinari residenti nella Sezione delle Scienze Naturali, e il prof. Conrad Burri socio straniero nella medesima sezione, avvertendo che a norma dell'art. 15 dello Statuto tali elezioni saranno comunicate al Ministro della Pubblica Istruzione per la prescritta approvavione del Capo dello Stato.

Successivamente il socio D'Erasmo legge il rapporto sui requisiti scientifici del prof. Francesco Scarsella, ordinario di geologia nell'Università di Napoli, proposto alla unanimità per la nomina a socio corrispondente. Il presidente ricorda che ciascun socio ordinario ha facoltà di indicare altri nomi. Nessuno avendo chiesto la parola, il candidato predetto è ammesso a votazione per scrutinio segreto. Questa dà, come risultato, undici voti favorevoli sopra undici soci ordinari presenti e votanti. Il presidente, pertanto, proclama eletto il prof. Francesco Scarsella socio corrispondente nella Sezione delle Scienze naturali.

Vengono quindi prese in esame le proposte della Sezione di Scienze Matematiche, la quale nella sua adunanza del dì 7 maggio ha stabilito di presentare ai suffragi della Classe il prof. Federico Cafiero quale candidato al posto vacante di socio ordinario residente, e il prof. Carlo Ciliberto quale condidato al posto di socio corrispondente.

Dopo la lettura della relazione sui titoli scientifici dei due nomi predetti, fatta dal socio Miranda, il presidente domanda ai colleghi se abbiano eventualmente altri nomi da proporre. In mancanza di nuove proposte, si procede a separate votazioni segrete per il prof. Federico Cafiero, ordinario di analisi matematica nell'Università di Napoli, e per il prof. Carlo Ciliberto, straordinario di analisi matematica nell'Università di Bari. Sia l'uno che l'altro ottengono undici voti favorevoli su undici soci ordinari presenti e votanti.

Il presidente proclama eletti il prof. Federico Cafiero socio ordinario residente (subordinatamente all'approvazione prescritta del Capo dello Stato) nella Sezione delle Scienze Matematiche, e il prof. Carlo Ciliberto socio corrispondente nella medesima Sezione.

Si autorizza il Segretario ed accettare, durante le ferie estive e con le limitazioni in vigore, le note dei soci destinate alla stampa nel Rendiconto.

Il presente verbale viene redatto, letto ed approvato seduta stante.

Processo verbale dell'adunanza del dì 5 novembre 1960.

Assistono all'adunanza il presidente Salfi, i soci ordinari residenti Cafiero, Carrelli, Catalano, Colamonico, D'Erasmo (segretario), Imbò, Malquori, Miranda, Orrù, Scherillo, Spampinato, Tolotti ed i corrispondenti nazionali Cennamo, Covello, Giangreco, Nicolaus, Scarsella.

È scusata l'assenza dei soci Colucci, Nobile e Penta.

Espresso il saluto di benvenuto ai nuovi soci, che per la prima volta assistono alla adunanza, il segretario comunica:

1) - le Ministeriali 7 luglio e 21 ottobre 1960, relative all'avvenuta approvazione delle nomine dei proff. Antonietta Orrù e Giuseppe Montalenti a soci ordinari residenti nella Sezione di Scienze Naturali, del prof. Conrad Burri a socio straniero nella medesima Sezione, e del prof. Federico Cafiero a socio ordinario residente nella Sezione di Scienze Matematiche;

2) - le lettere dei quattro predetti colleghi, che ringraziano l'Accademia per la nomina a loro conferita, e gli analoghi ringraziamenti, espressi dai proff. Francesco Scarsella e Carlo Ciliberto, che nella stessa adunanza del 4 giugno scorso vennero dalla Accademia rispettivamente eletti soci corrispondenti nella Sezione di Scienze Naturali ed in quella di Scienze Matematiche;

3) - la lettera 25 giugno 1960 della Presidenza del Consiglio dei Ministri, che

dà notizia dell'avvenuta concessione — sui fondi dell'Ente Nazionale per la Cellulosa e la Carta riservati alle riviste di elevato valore culturale — di un contributo per la stampa del Rendiconto relativo all'anno 1958;

4) - la pratica svolta dall'Ufficio di Segreteria per ottenere, dal medesimo Ente, un ulteriore contributo finanziario, a parziale sgravio delle spese sostenute per la pubblicazione del Rendiconto accademico del 1959;

5) - l'inserzione, nel volume in corso di stampa di questo periodico, delle seguenti note pervenute in Segreteria durante il periodo delle ferie estive: *a)* Covello Mario e Ciampa Giuseppe, *La Salpichroa rhomboidea.* Nota I; *b)* » Covello Mario e Ciampa Giuseppe, *Determinazione quantitativa degli alcaloidi nelle radici di Withania somnifera;*

6) - l'invito, da parte della Presidenza dell'Accademia Nazionale dei Lincei, a segnalare, prima del 31 dicembre 1960, nomi di candidati ai due Premi Internazionali « Antonio Feltrinelli » di lire 20.000.000 ciascuno, destinati, per l'anno accademico 1960-61, rispettivamente alla Fisica e Chimica e alle Scienze Biologiche, e nomi di candidati ai tre premi « Feltrinelli », riservati a cittadini italiani, di lire 5.000.000 ciascuno, destinati rispettivamente alla Matematica e Meccanica, alla Astronomia, Geodesia e Geofisica e alla Geologia, Paleontologia e Mineralogia;

f) - l'adesione data al XVII Congresso della Società Mineralogica Italiana (svolto in Napoli dal 10 al 15 ottobre scorso) nel quale l'Accademia fu rappresentata dai soci D'Erasmo, Scherillo, Scarsella, ed i ringraziamenti del consocio Onorato, presidente di detto Congresso, per l'ospitalità concessa ai Congressisti nei locali del Sodalizio.

L'Accademia prende atto di tutte le precedenti comunicazioni.

Indi il segretario, presentando le memorie accolte dall'Accademia per la stampa nel volume in corso degli Atti, segnala l'opportunità di chiudere il volume III della serie 3ª, ormai iniziato da vari anni ed insistentemente richiesto da molti Sodalizi scientifici, che mandano in cambio le loro Memorie.

Dopo discussione, alla quale partecipano parecchi soci, l'Accademia decide di pubblicare senza ulteriori ritardi il volume predetto e di distribuirlo ai soci e agli Enti ammessi al cambio. Stabilisce pure che, allo scopo di evitare per l'avvenire deplorevoli ritardi di stampa e di distribuzione, le memorie che verranno accolte negli ulteriori volumi degli Atti — pur conservando le caratteristiche di formato e di numerazione in uso — vengano completate con frontespizio e copertina separati e distribuite, mano a mano, agli aventi diritto, e che a chiusura di volume si stampi una copertina a parte, con indice generale delle memorie in esso comprese e le date a ciascuna spettante.

Fra le pubblicazioni recentemente pervenute in omaggio, sono segnalati i due volumi delle *Opere* di Eugenio Elia Levi, offerti dall'editore Cremonese, e un lavoro del socio D'Erasmo sopra: *Nuovi avanzi ittiolitici della « serie di Lugh » in Somalia.* — Il presidente, a nome dell'Accademia, ringrazia i donatori.

Il Segretario informa quindi che al concorso al premio biennale accademico per gli anni 1959-1960, scaduto il 31 ottobre, sul tema: « *Ricerche sulle anomalie delle strutture cristalline mediante i raggi* X », ha partecipato un solo concorrente, inviando in tempo utile un dattiloscritto, accompagnato da varie figure e fotografie, contrassegnato dal motto: *Finis coronat opus.* — Il Presidente nomina la Commissione Carrelli, Imbò e Scherillo, con l'incarico di riferire su questo lavoro nella prossima adunanza.

Si stabilisce poi il calendario delle tornate ordinarie dell'anno 1961, che risulta il seguente: Gennaio 7, Febbraio 4, Marzo 4, Aprile 1°, Maggio 6, Giugno 3, Novembre 4, Dicembre 2.

Su proposta delle rispettive Commissioni, nominate nella tornata del 4 giugno, vengono quindi accolte all'unanimità per l'inserzione nel Rendiconto accademico le note seguenti:

1) - Emilio Gagliardo, *Una struttura unitaria in diverse famiglie di spazi funzionali. Teoremi di compattezza e di chiusura* (presentata dal socio Miranda);

2) - Giorgio Daniele, *Misura della costante di equilibrio dello ione* I_2Cl^- *con il metodo spettrofotometrico* (presentata dal socio corrispondente Nicolaus);

3) - Mario Piattelli e Guido Di Prisco, *Sugli acidi pirrolcarbonici.* Nota XVII. *Sintesi di acidi N-alchil-pirrolcarbonici* (presentata dallo stesso socio Nicolaus);

4) - Mario Piattelli e Luigi Minale, *Sugli acidi pirrolcarbonici.* Nota XVIII *Sintesi di acidi N-aril-pirrolcarbonici* (presentata dal socio Nicolaus);

5) - Bruno J. R. Nicolaus, *Nuovi coloranti a dispersione.* Nota V. *Coloranti stirilici contenenti gruppi uretanici* (presentata dal socio Malquori);

6) - Bruno J. R. Nicolaus, *Nuovi coloranti a dispersione.* Nota VI. *Nuovi composti stirilici e relazioni intercorrenti tra costituzione chimica e proprietà ottiche* (presentata pure dal socio Malquori);

7) - Giuliano Augusti, *Sulla determinazione del grado di sicurezza nel calcolo a rottura* (presentata dal socio Franciosi);

8) - Izumi Yokoyama, *Anomalie magnetiche sul Vesuvio* (presentata dal socio Imbò).

La Commissione Malquori, Scherillo, Nicolaus riferisce sulla memoria dei proff. Riccardo Sersale e Paolo Giordano Orsini dal titolo: *Idratazione e trasformazione della loppa d'alto forno, per contatto con soluzione d'idrossido di calcio,* proponendone l'accoglimento per l'inserzione negli Atti, insieme col materiale illustrativo che l'accompagna. — L'Accademia unanime approva.

Il socio Malquori presenta, per il Rendiconto, due note: una dei dott. Leopoldo Massimilla, Gianluigi Vitagliano e Renato Chianese: *Sull'efflusso di sistemi fluidizzati: solido-gas da fori di grande diametro, luci a sezione quadrata e feritoie;* l'altra dei dott. Leopoldo Massimilla, Gennaro Volpicelli e Mario Masturzo, dal titolo: *Fenomeni fluodinamici e di scambio nella dispersione di getti continui di liquidi in altro liquido più denso.* — È incaricata di riferire su questi lavori la Commissione costituita dai soci Malquori, Carrelli e Giangreco.

Il socio Giangreco presenta una nota del dott. Antonio La Tegola dal titolo: *Sollecitazioni limiti in solidi soggetti a stati di tensione piani.* — Il presidente incarica la Commissione Giangreco, Franciosi e Tolotti di riferire su questo lavoro nella prossima adunanza.

Il socio Carrelli presenta, per lo stesso periodico, una nota dei dottori Flavio Porreca e Luigi Salvadori: *Sulla focalizzazione spaziale del microtrone.* Su di essa riferirà, nella ventura tornata, la Commissione composta dai soci Carrelli, Imbò e Tolotti.

Il corrispondente Covello presenta una nota del dott. Bruno J. R. Nicolaus: *Nuovi coloranti a dispersione.* Nota VII. *Composti stirilici basici e relazioni intercorrenti tra costituenti chimici e spettri di assorbimento.* — Il presidente nomina la Commissione Covello, Orrù e Scherillo, con l'incarico di riferire in altra adunanza.

Il socio Imbò presenta una nota del prof. Pio Vittozzi dal titolo: *Considerazioni sull'applicazione di un particolare metodo di analisi periodale,* sulla quale riferirà, nella seduta di dicembre, su designazione del Presidente, la Commissione Imbò, Miranda e Carrelli.

Constatata la validità dell'adunanza, secondo le norme prescritte dall'art. 12 dello Statuto per la votazione a cariche sociali, il presidente invita i soci ordinari a procedere, secondo l'ordine del giorno, alla elezione del vice-presidente per l'anno 1961.

Il segretario ricorda gli articoli dello Statuto e del Regolamento relativi a tale votazione e distribuisce le schede agli aventi diritto. La votazione, fatta a scrutinio segreto, ha dato il seguente risultato:

Soci ordinari presenti e votanti, tredici.

Carrelli Antonio: voti undici;
Salfi Mario: voti uno;
Scheda bianca: una.

Il presidente proclama eletto vice-presidente dell'Accademia per l'anno 1961 il socio Antonio Carrelli, avvertendo che, a norma dell'art. 15 dello Statuto sociale, la nomina verrà comunicata al Ministro della Pubblica Istruzione per la prescritta approvazione del Capo dello Stato.

Considerato, poi, che col 31 dicembre 1960 scade il triennio di carica del Tesoriere Scherillo, si passa alla votazione, pure a scrutinio segreto, a detta carica per il prossimo triennio 1961-1963, col risultato appresso indicato:

Soci ordinari presenti e votanti, tredici.
Antonio Scherillo: voti dodici;
Scheda bianca: una.

Il presidente proclama eletto Tesoriere dell'Accademia per il triennio 1961-1963 il socio Antonio Scherillo, il quale ringrazia i Colleghi per la riconfermata prova di fiducia.

Infine, constatato che col 1° novembre corrente il prof. Giuseppe Montalenti è stato trasferito dall'Università di Napoli a quella di Roma, l'Accademia rileva che deve, nei riguardi di lui, applicarsi l'art. 5 dello Statuto sociale, ed assegna pertanto il predetto socio alla categoria dei soci ordinari non residenti, in soprannumero.

Processo verbale dell'adunanza del dì 3 dicembre 1960.

Sono presenti il presidente Salfi, il segretario D'Erasmo, i soci ordinari residenti Cafiero, Colamonico, Imbò, Nobile, Orrù, Scherillo, Tolotti ed i corrispondenti Ciliberto, Covello, Nicolini e Scarsella.

Scusano l'assenza i Soci Penta, Nicolaus e Malquori.

Il segretario legge il processo verbale dell'adunanza 5 novembre, che è approvato. Quindi presenta il volume 3° della terza serie degli Atti, di cui, secondo la decisione presa dall'Accademia nello scorso novembre, è stata recentemente ultimata la stampa.

La Commissione Carrelli, Imbò e Scherillo, incaricata di riferire sul concorso al premio biennale 1959-60, scaduto il 31 ottobre scorso, sul tema: *Ricerche sulle anomalie delle strutture cristalline mediante i raggi* X, legge la propria relazione, la quale conclude con la proposta unanime di assegnare il premio all'autore dell'unico lavoro presentato al concorso e contrassegnato dal motto *Finis coronat opus*. Messa ai voti tale proposta, è accolta all'unanimità dall'Accademia. A norma del bando di concorso, la busta suggellata contenente il nome dell'autore della memoria premiata sarà aperta dal Presidente Generale della Società nella tornata plenaria del prossimo Gennaio.

L'Accademia fissa quindi le norme per il nuovo concorso al premio accademico per il 1961-62, portando l'ammontare di questo a lire duecentomila, stabilendo come data di scadenza il 31 ottobre 1962 e fissando il seguente tema: « *Studio geomorfologico di un gruppo montuoso dell'Appennino centro-meridionale* ».

Lette le proposte delle rispettive Commissioni, nominate nella precedente tornata, l'Accademia approva poi, a voti unanimi, la inserzione nel Rendiconto delle note seguenti:

1) - Leopoldo Massimilla, Gianluigi Vitagliano e Renato Chianese, *Sull'efflusso di sistemi fluidizzati: solido-gas da fori di grande diametro, luci a sezione quadrata e feritoie* (presentata dal socio Malquori);

2) - Leopoldo Massimilla, Gennaro Volpicelli e Mario Masturzo, *Fenomeni fluodinamici e di scambio nella dispersione di getti continui di liquidi in altro liquido più denso* (presentata dallo stesso socio Malquori);

3) - Antonio La Tegola, *Sollecitazioni limiti in solidi soggetti a stati di tensione piani* (presentata dal socio Giangreco).

4) - Flavio Porreca e Luigi Salvadori, *Sulla focalizzazione spaziale del microtrone* (presentata dal socio Carrelli);

5) - Bruno J. R. Nicolaus, *Nuovi coloranti a dispersione.* Nota VII. *Composti stirilici basici e relazioni intercorrenti tra costituenti chimici e spettri di assorbimento* (presentata dal socio Covello);

6) - Pio Vittozzi, *Considerazioni sull'applicazione di un particolare metodo di analisi periodale* (presentata dal socio Imbò).

Il segretario presenta, a nome del collega Nicolaus assente per motivi di ufficio, le quattro note seguenti:

1) - Mario Piattelli e R. A. Nicolaus, *Struttura e biogenesi delle melanine;*

2) - Rachele Scarpati e Vincenzo Dovinola, *Sugli acidi pirrolcarbonici.* Nota XIX. *Azione dell'acqua ossigenata sull'acido 3-metil-4-pirrolcarbonico;*

3) - Giuseppe Del Re e Rachele Scarpati, *Sugli acidi pirrolcarbonici.* Nota XX. *Considerazioni teoriche sulla reattività;*

4) - Giuseppe Del Re e Aldo Covello, *Sul calcolo delle curve di energia potenziale dei legami chimici mediante il metodo semi-empirico MO-LCAO.*

Sulle ultime tre di tali note riferirà nella prossima adunanza la Commissione Nicolaus, Orrù e Scherillo.

Il socio Tolotti presenta una nota del dott. Luigi Salvadori dal titolo: *Criteri di instabilità per i moti merostatici di un sistema olonomo.* — Il presidente incarica di riferire su di essa la Commissione Tolotti, Miranda e Cafiero.

Il socio corrispondente Ciliberto presenta due note del dott. Giovanni Acquaro: 1) - *Relazioni tra cardinalità di basi e di strutture uniformi sopra uno spazio topologico;* 2) - *Proprietà locali e proprietà globali di uno spazio topologico.* — È incaricata di riferire su entrambe la Commissione costituita dai soci Ciliberto, Miranda e Cafiero.

Il socio corrispondente Covello presenta una nota sua e del dott. Giuseppe Ciampa dal titolo: *Contributo critico-sperimentale allo studio dei polimeri dell'acido salicilico.*

Il socio Colamonico, presentando ed offrendo in omaggio i tre fogli della *Carta della utilizzazione del suolo* riguardanti la Puglia, recentemente pubblicati — sotto la sua direzione — dal Touring Club Italiano, discorre della profonda trasformazione agraria avvenuta in quella regione — soprattutto ad opera della laboriosità del contadino pugliese — opportunamente messa in rilievo nella corrispondente Memoria illustrativa, che presenta e dona ugualmente all'Accademia. — Il presidente ringrazia a nome dei consoci, rallegrandosi per la continuata attività del benemerito collega.

INDICE

G. D'Erasmo — Relazione sui lavori compiuti dall'Accademia delle Scienze fisiche e matematiche durante l'anno 1959 . . . . . pag. 1

Concorso al premio biennale accademico dell'Accademia di Scienze fisiche e matematiche per gli anni 1959-1960 . . . . . » 12

R. A. Nicolaus, M. Piattelli e G. Narni — Sulla struttura della sepiomelanina . . . . . » 13

A. Zitarosa — Alcune osservazioni su certi teoremi di compattezza e sul problema di Darboux . . . . . » 25

N. Spampinato — Sul genere aritmetico di una superficie algebrica. Nota III . . . . . » 36

P. de Lucia — Su un problema ai limiti con condizioni al contorno dipendenti dal parametro . . . . . » 39

M. Curzio — Una osservazione sui gruppi finiti a fattoriali supersolubili . » 59

R. Sparacio — Il calcolo a rottura degli impalcati da ponte . . . . . » 63

R. Scarpati e V. Dovinola — Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota XIV. Sintesi di acidi N-metil ed N-etilpirrolici . . . . . » 81

V. Dovinola — Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota XV. Determinazione di nuovi Rf . . . . . » 94

M. Piattelli — Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota XVI. Alcuni acidi pirrolici in relazione allo studio della porfirina *a* . . . . . » 100

B. J. R. Nicolaus — Nuovi coloranti a dispersione. Nota I. Monoazoici gialli contenenti gruppi uretanici . . . . . » 105

B. J. R. Nicolaus — Nuovi coloranti a dispersione. Nota II. Eteri di monoazoici gialli contenenti gruppi uretanici . . . . . » 122

B. J. R. Nicolaus — Nuovi coloranti a dispersione. Nota III. Ammine aromatiche terziarie contenenti gruppi uretanici . . . . . » 132

B. J. R. Nicolaus — Nuovi coloranti a dispersione. Nota IV. Monoazoici rossi contenenti gruppi uretanici . . . . . » 142

L. Massimilla, A. Solimando ed E. Squillace — Sulla dispersione di gas in sistemi: solido-liquido fluidizzati . . . . . » 149

G. Astarita — Assorbimento di CO_2 in soluzioni acquose di monoetanolammina . . . . . » 176

N. Spampinato — Sul genere aritmetico di una superficie algebrica. Nota IV. . . . . » 203

R. Sersale e P. Giordano Orsini — Idratazione e trasformazione della loppa d'alto forno per contatto con soluzione d'idrossido di calcio (*Sunto della memoria inserita nel vol. III della serie 3ª degli Atti*) . » 204

T. Renzulli — La linea elastica al di là del carico critico . . . » 205

T. De Leo e L. Foti — Acidi grassi alimentari e sintesi del colesterolo nel ratto . . . . . » 218

G. Catalano — L'erboristeria attraverso i tempi (*Sunto della memoria inserita nel vol. III della serie 3ª degli Atti*) . . . . . pag. 239
E. Gagliardo — Una struttura unitaria in diverse famiglie di spazi funzionali. Teoremi di compattezza e di chiusura . . . . . » 240
G. Daniele — Misura della costante di equilibrio delle ione I_2Cl^- con un metodo spettrofotometrico . . . . . » 243
M. Piattelli e G. Di Prisco — Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota XVII. Sintesi di acidi N-alchil-pirrolcarbonici . . . . . » 254
F. Penta — Il sottosuolo della città di Napoli in rapporto alla progettazione di una metropolitana (*Sunto della memoria inserita nel vol. III della serie 3ª degli Atti*) . . . . . » 262
R. Sersale e V. Sabatelli — Sull'attività « pozzolanica » delle zeoliti. Nota I. Reattività dell'herschelite con soluzione d'idrossido di calcio (*con 4 tavole*) . . . . . » 263
M. Piattelli e L. Minale — Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota XVIII. Sintesi di acidi N-aril-pirrolcarbonici . . . . . » 283
B. J. R. Nicolaus — Nuovi coloranti a dispersione. Nota V. Coloranti stirilici contenenti gruppi uretanici . . . . . » 297
R. Sersale — Sulla natura zeolitica dei tufi rossi a scorie nere delle regioni Sabazia e Cimina (*con 2 tavole*) . . . . . » 306
B. J. R. Nicolaus — Nuovi coloranti a dispersione. Nota VI. Nuovi composti stirilici e relazioni intercorrenti tra costituzione chimica e proprietà ottiche . . . . . » 320
G. Augusti — Sulla determinazione del grado di sicurezza nel calcolo a rottura . . . . . » 329
I. Yokoyama — Anomalie geomagnetiche sul Vesuvio . . . . . » 340
T. Nicolini — Sull'approssimazione isotermica ad un modello rarefatto di atmosfera lunare . . . . . » 352
M. Covello e G. Ciampa — La *Salpichroa rhomboidea*. Nota I. Sulla presenza di costituenti basici . . . . . » 358
M. Covello e G. Ciampa — Determinazione quantitativa degli alcaloidi nelle radici di *Withania somnifera* . . . . . » 372
L. Massimilla, G. Vitagliano e R. Chianese — Sull'efflusso di sistemi fluidizzati solido-gas da fori di grande diametro, luci a sezione quadrata e feritoie . . . . . » 381
L. Massimilla, G. Volpicelli e M. Masturzo — Fenomeni fluodinamici e di scambio nella dispersione di getti continui di liquidi in altro liquido più denso . . . . . » 423
Relazione della Commissione giudicatrice del Concorso sul tema « *Ricerche sulle anomalie delle strutture cristalline mediante i raggi* X » bandito dall'Accademia di Scienze fisiche e matematiche di Napoli . . . » 458
A. La Tegola — Sollecitazioni limiti in solidi soggetti a stati di tensione piani . . . . . » 459
F. Porreca e L. Salvadori — Sulla focalizzazione spaziale del microtrone . » 468
B. J. R. Nicolaus — Nuovi coloranti a disposizione. Nota VII. Composti stirilici basici e relazioni intercorrenti tra costituzione chimica e spettri di assorbimento . . . . . » 480
P. Vittozzi — Considerazioni sull'applicazione di un particolare metodo di analisi periodale . . . . . » 490
M. Piattelli e R. A. Nicolaus — Struttura e biogenesi delle melanine . » 499

R. Scarpati e V. Dovinola — Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota XIX. Azione dell'acqua ossigenata sull'acido 3-metil-4-pirrolcarbonico . . pag. 503
G. Del Re e R. Scarpati — Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota XX. Considerazioni teoriche sulla reattività . . . . . » 512
G. Del Re e A. Covello — Sul calcolo delle curve di energia potenziale dei legami chimici mediante il metodo semi-empirico MO-LCAO . » 526
L. Salvadori — Criteri d'instabilità per i moti merostatici di un sistema olonomo . . . . . » 535
R. Sersale — Sulla natura zeolitica del tufo « carpato » della regione vulcanica del Monte Vulture (*con* 2 *tavole*) . . . . . » 543
G. Aquaro — Relazioni tra cardinalità di basi e di strutture uniformi sopra uno spazio topologico . . . . . » 557
G. Aquaro — Proprietà locali e proprietà globali di uno spazio topologico » 563
Concorso al premio biennale accademico dell'Accademia di Scienze fisiche e matematiche per gli anni 1961-1962 . . . . . » 572
M. Covello e G. Ciampa — Contributo critico-sperimentale allo studio dei polimeri dell'acido salicilico . . . . . » 573
R. Sersale — Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri culcanici per trattamento idrotermale. Nota VII. Analcimizzazione di ossidiane riolitiche (*con* 1 *tavola*) . . . . . » 595
Processi verbali delle tornate accademiche dell'anno 1960 . . . . » 611
Indice . . . . . » 623

ERRATA CORRIGE

pag.	176	riga	1ª	in luogo di	Co_2	leggi	CO_2
»	203	»	1ª	» » »	su genere	»	Sul genere
»	203	»	2ª	» » »	nota III	»	nota IV
»	203	»	4ª	» » »	terza nota	»	quarta nota
»	267	»	4ª	» » »	herchelite	»	herschelite

Finito di stampare
nello Stab. Tip. G. Genovese
Pallonetto S. Chiara, 22 - Napoli
il 10 marzo 1961

Direttore responsabile: Prof. MICHELE FUIANO
Autorizzazione del Tribunale di Napoli B. 648 del dì 29 febbraio 1960